

# PATENT COOPERATION TREATY

PCT

## NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner  
US Department of Commerce  
United States Patent and Trademark  
Office, PCT  
2011 South Clark Place Room  
CP2/5C24  
Arlington, VA 22202  
ETATS-UNIS D'AMERIQUE  
in its capacity as elected Office

Date of mailing: 14 December 2000 (14.12.00)	
International application No.: PCT/JP99/03074	Applicant's or agent's file reference: 119804075971
International filing date: 09 June 1999 (09.06.99)	Priority date:
Applicant: KANNO, Shuichi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International preliminary Examining Authority on:  
14 July 1999 (14.07.99)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was  
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer:  J. Zahra Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

P C T

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)  
[PCT36条及びPCT規則70]

REC'D 10 MAR 2000

/IPO

PCT

出願人又は代理人 の書類記号 119804075971	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知（様式PCT/ IPEA/416）を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/03074	国際出願日 (日.月.年) 09.06.99	優先日 (日.月.年)
国際特許分類 (IPC) Int. Cl. B01D53/86		
出願人 (氏名又は名称) 株式会社日立製作所		

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条 (PCT36条) の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で 3 ページからなる。
- ☐ この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。  
(PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照)  
この附属書類は、全部で                      ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。
- I ☒ 国際予備審査報告の基礎
- II ☐ 優先権
- III ☐ 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成
- IV ☐ 発明の単一性の欠如
- V ☒ PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明
- VI ☐ ある種の引用文献
- VII ☐ 国際出願の不備
- VIII ☐ 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 14.07.99	国際予備審査報告を作成した日 24.02.00		
名称及びあて先 日本国特許庁 (IPEA/J P) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官 (権限のある職員)  関 美祝	4G	9830
電話番号 03-3581-1101		内線	3416

## 1. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT 14条)の規定に基づく命令に応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。  
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 出願時に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 PCT 19条の規定に基づき補正されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 出願時に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
図面 第 \_\_\_\_\_ ページ/図、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 出願時に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの  
明細書の配列表の部分 第 \_\_\_\_\_ ページ、 \_\_\_\_\_ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である \_\_\_\_\_ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語  
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語  
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語

3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表  
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表  
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表  
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった  
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 \_\_\_\_\_ ページ  
☐ 請求の範囲 第 \_\_\_\_\_ 項  
☐ 図面 図面の第 \_\_\_\_\_ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

## V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

## 1. 見解

新規性(N)

請求の範囲

3, 6, 13, 14

有

請求の範囲

1, 2, 4, 5, 7-12, 15-18

無

進歩性(IS)

請求の範囲

3, 13, 14

有

請求の範囲

1, 2, 4-12, 15-18

無

産業上の利用可能性(IA)

請求の範囲

1-18

有

請求の範囲

無

## 2. 文献及び説明(PCT規則70.7)

請求の範囲1, 2, 4, 5, 7-12, 15-18は、国際調査報告で引用された文献1(JP, 11-70322, A(株式会社日立製作所)16.3月.1999(16.03.99))に記載されているので、新規性を有しない。

請求の範囲6は、上記文献1と国際調査報告で引用された文献6(JP, 52-26390, A,(トヨタ自動車工業株式会社)26.2月.1977(26.02.77))とにより進歩性を有しない。文献1には、CO、SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>Oガスの触媒による分解除去方法が記載されており、文献6には、一酸化炭素除去触媒の触媒成分として、Ba、Laが記載されている。文献1記載の方法において、N<sub>2</sub>O、CO除去触媒成分として文献6記載の、Ba、Laを用いることは、当業者が容易に想到しうることである。

**Translation**

PATENT COOPERATION TREATY

**PCT**

**INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT**

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference 119804075971	<b>FOR FURTHER ACTION</b> See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP99/03074	International filing date (day month year) 09 June 1999 (09.06.99)	Priority date (day month year)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC B01D 53/86		
Applicant HITACHI, LTD.		

<p>1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.</p> <p>2. This REPORT consists of a total of <u>3</u> sheets, including this cover sheet.</p> <p><input type="checkbox"/> This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).</p> <p>These annexes consist of a total of _____ sheets.</p>
<p>3. This report contains indications relating to the following items:</p> <p>I <input checked="" type="checkbox"/> Basis of the report</p> <p>II <input type="checkbox"/> Priority</p> <p>III <input checked="" type="checkbox"/> Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability</p> <p>IV <input type="checkbox"/> Lack of unity of invention</p> <p>V <input checked="" type="checkbox"/> Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement</p> <p>VI <input type="checkbox"/> Certain documents cited</p> <p>VII <input type="checkbox"/> Certain defects in the international application</p> <p>VIII <input type="checkbox"/> Certain observations on the international application</p>

Date of submission of the demand 14 July 1999 (14.07.99)	Date of completion of this report 24 February 2000 (24.02.2000)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/03074

## I. Basis of the report

1. With regard to the **elements** of the international application:\*

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the claims:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, as amended (together with any statement under Article 19  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_
- ☐ the sequence listing part of the description:  
pages \_\_\_\_\_, as originally filed  
pages \_\_\_\_\_, filed with the demand  
pages \_\_\_\_\_, filed with the letter of \_\_\_\_\_

2. With regard to the **language**, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language \_\_\_\_\_ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any **nucleotide and/or amino acid sequence** disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages \_\_\_\_\_
- ☐ the claims, Nos. \_\_\_\_\_
- ☐ the drawings, sheets fig \_\_\_\_\_

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).\*\*

\* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

\*\* Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

## INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

International application No.

PCT/JP99/03074

**V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**

## 1. Statement

Novelty (N)	Claims	3,6,13,14	YES
	Claims	1,2,4,5,7-12,15-18	NO
Inventive step (IS)	Claims	3,13,14	YES
	Claims	1,2,4-12,15-18	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-18	YES
	Claims		NO

## 2. Citations and explanations

The subject matter of claims 1, 2, 4, 5, 7-12 and 15-18 is disclosed in document 1 [JP, 11-70322, A (Hitachi, Ltd.), 16 March, 1999 (16.03.99)] cited in the ISR and is thus considered not to be novel.

The subject matter of claim 6 does not appear to involve an inventive step in view of above-mentioned document 1 and document 6 [JP, 52-26390, A (Toyota Motor Corporation), 26 February, 1977 (26.02.77)] cited in the ISR. Document 1 discloses a method for decomposing and hence eliminating the gases CO, SO<sub>2</sub>F<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O using a catalyst. Document 6 discloses a catalyst for eliminating CO in which the catalytic components are Ba and La. It is considered that, in the case of the method disclosed in document 1, it would be easy for a person skilled in the art to conceive of using Ba and La as the catalytic components for eliminating N<sub>2</sub>O and CO as disclosed in document 6.



PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)

[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 119804075971	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/J P 99/03074	国際出願日 (日.月.年) 09.06.99	優先日 (日.月.年)
出願人(氏名又は名称) 株式会社日立製作所		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。  
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

#### 1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 1 図とする。 ☒ 出願人が示したとおりである。

☐ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ° B01D53/86, B01J23/70, B01J23/38, B01J23/16

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ° B01D53/86-53/94, B01J21/00-38/74

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-1999年  
 日本国登録実用新案公報 1994-1999年  
 日本国実用新案登録公報 1996-1999年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 11-70322, A, (株式会社日立製作所) 16. 3月. 1999 (16. 03. 99), 全文参照, (ファミリーなし)	1, 2, 4, 5, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 15, 16, 17, 18
Y		6
A		3, 13, 14
A	JP, 4-290527, A, (荏原インフィルコ株式会社) 15. 10月. 1992 (15. 10. 92), 全文参照, &EP595179, A1	5, 7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの  
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの  
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)  
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献  
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの  
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの  
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの  
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

02. 09. 99

国際調査報告の発送日

14.09.99

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)  
 郵便番号 100-8915  
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

関 美祝



4G

9830

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 11-123331, A, (日産自動車株式会社) 11. 5月. 1999 (11. 05. 99), 全文参照, (ファミリーなし)	5, 7
A	JP, 59-92022, A, (ユニバーサルマシー・プロダクツ・リミテッド) 28. 5月. 1984 (28. 05. 84), 全文参照, (ファミリーなし)	5, 7
A	JP, 51-49190, A, (日本触媒化学工業株式会社) 28. 4月. 1976 (28. 04. 76), 全文参照&US4174154, A	5, 7
Y	JP, 52-26390, A, (トヨタ自動車工業株式会社) 26. 2月. 1977 (26. 02. 77), 全文参照, (ファミリーなし)	6
A		7
A	JP, 10-286439, A, (宇部興産株式会社) 27. 10月. 1998 (27. 10. 98), 全文参照, (ファミリーなし)	5, 7



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11070322 A**(43) Date of publication of application: **16.03.99**

(51) Int. Cl.

**B01D 53/86**  
**B01D 53/86**  
**B01J 21/04**  
**B01J 21/06**  
**B01J 23/06**  
**B01J 23/10**  
**B01J 23/14**  
**B01J 23/42**  
**B01J 23/745**  
**B01J 23/75**  
**B01J 23/755**

(21) Application number: **10172543**(22) Date of filing: **19.06.98**(30) Priority: **20.06.97 JP 09163717**(71) Applicant: **HITACHI LTD**

(72) Inventor: **SUGANO SHUICHI**  
**IKEDA SHINZO**  
**YASUDA TAKESHI**  
**YAMASHITA HISAO**  
**AZUHATA SHIGERU**  
**TAMADA SHIN**  
**IRIE KAZUYOSHI**

(54) **DECOMPOSITION TREATMENT METHOD OF  
 FLUORINE-CONTAINING COMPOUND, CAT**

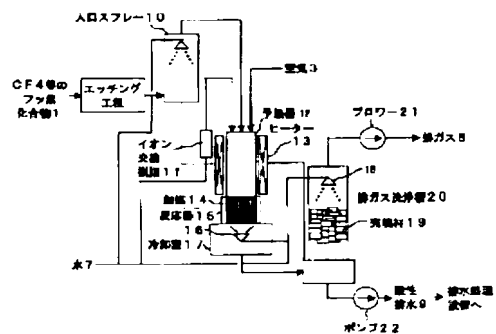
## (57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To efficiently decompose and treat fluorine compounds containing only fluorine as halogen such as  $CF_4$  and  $C_2F_6$ .

SOLUTION: In the method for decomposing and treating fluorine-containing compounds, gas flow consisting of fluorine compounds containing only fluorine as halogen is brought into contact with an Al-containing catalyst such as a catalyst consisting of Al and Ni, Al and Zn, Al and Ti at about 200-800°C in the existence of steam and fluorine contained in the gas flow and fluorine contained in gas flow is converted into hydrogen fluoride. Further, the device for decomposing and treating the fluorine-containing compounds is equipped with a reactor 15 filled with the catalyst 14 containing Al, a water adding vessel in which steam is added to gas flow containing a compound consisting of fluorine and one of carbon, sulfur and nitrogen treated in the reactor 15 and a heating means consisting of a preheater 12 and a heater 13 by

which one hand of the catalyst 14 filled in the reactor 15 and the gas flow containing fluorine compounds 1 introduced into the reactor 15 is heated at such temperature that the fluorine compounds 1 are hydrolyzed.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-70322

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月16日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

B 0 1 D 53/86

識別記号

Z A B

F I

B 0 1 D 53/36

Z A B Z

B 0 1 J 21/04

A

B 0 1 J 21/04

21/06

A

21/06

23/06

A

23/06

23/10

A

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 11 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願平10-172543

(71) 出願人 000005108

株式会社日立製作所

(22) 出願日

平成10年(1998) 6月19日

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(72) 発明者 菅野 周一

(31) 優先権主張番号

特願平9-163717

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

(32) 優先日

平9(1997) 6月20日

式会社日立製作所日立研究所内

(33) 優先権主張国

日本 (J P)

(72) 発明者 池田 伸三

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

(72) 発明者 安田 健

茨城県日立市大みか町七丁目1番1号 株

式会社日立製作所日立研究所内

(74) 代理人 弁理士 小川 勝男

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 フッ素含有化合物の分解処理方法、触媒及び分解処理装置

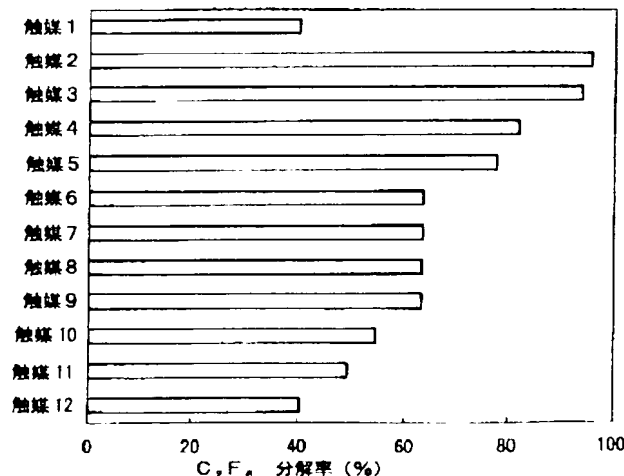
(57) 【要約】

【課題】 C F<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物を効率良く分解処理する。

【解決手段】 ハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物を含むガス流を、水蒸気の下で A l と N i、A l と Z n、A l と T i からなる触媒のように A l を含んでなる触媒と約 2 0 0 ~ 8 0 0 ° C で接触させて、前記ガス流中のフッ素をフッ化水素に転化する。

【効果】 ハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物を効率良く分解処理することができる。

図 2



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】ハロゲンとしてフッ素を含み該フッ素を炭素、窒素及び硫黄から選ばれた元素との化合物にて含むガス流を、水蒸気の下で、A1を含む触媒と約200～800℃の温度で接触させて前記ガス流中のフッ素化合物を加水分解してフッ化水素に転化することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法

【請求項2】請求項1において、前記フッ素化合物を含むガス流が、A1を含み、Zn、Ni、Ti、Fe、Sn、Co、Zr、Ce、Si及びPtのうちから選ばれた少なくとも1つを含む触媒と接触させることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法

【請求項3】請求項2に記載の方法において、前記触媒が更にSを含むことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法

【請求項4】請求項2に記載の方法において、前記触媒を構成する成分が各成分単独の酸化物或いはA1と他の成分との複合酸化物の状態で含まれていることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法

【請求項5】請求項1に記載の方法において、前記フッ素化合物を含むガス流がCF<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、CF<sub>3</sub>、CF<sub>2</sub>、CF、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>よりなるフッ素化合物の少なくとも1つを含み、該フッ素化合物をCOとCO<sub>2</sub>の少なくとも一方及びHFとに分解することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法

【請求項6】請求項1において、前記フッ素化合物を含むガス流がSF<sub>6</sub>よりなるフッ素化合物を含み、該SF<sub>6</sub>をSOとSO<sub>2</sub>の少なくとも一方及びHFとに分解することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法

【請求項7】請求項1において、前記フッ素化合物を含むガス流がNF<sub>3</sub>よりなるフッ素化合物を含み、該NF<sub>3</sub>をNOとNO<sub>2</sub>とNOの少なくとも一方及びHFとに分解することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法

【請求項8】ハロゲンとしてフッ素を含み該フッ素を炭素、窒素及び硫黄から選ばれた元素との化合物にて含むガス流を、水蒸気の下で、A1を含む触媒と約200～800℃の温度で接触させて前記ガス流中のフッ素化合物を加水分解してフッ化水素に転化し、その後、該フッ化水素を含むガス流を水と接触させてフッ化水素を除去し、このフッ化水素を含む水を炭酸ガスにより中和することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理方法

【請求項9】ハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を加水分解するために使用する触媒において、A1酸化物を含む触媒であることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒

【請求項10】請求項9において、A1と、Zn、Ni、Ti、Fe、Sn、Co、Zr、Ce、Si及びPtのうちから選ばれた少なくとも1つとからなり、A

2

1:M (MはZn、Ni、Ti、Fe、Sn、Co、Zr、Ce、Siの少なくとも1つ)の原子比がA1が50～99wt%で、Mが50～1モル%であることを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒

【請求項11】請求項10に記載の触媒において、更にSを0.1～20重量%含むことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒

【請求項12】請求項10に記載の触媒において、前記各成分が各成分単独の酸化物或いはA1と他の成分との複合酸化物の状態で存在することを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒

【請求項13】請求項10に記載の触媒において、A1とPtとからなり、Ptを0.1～2重量%含むことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理用触媒

【請求項14】A1を含む触媒を充填した反応器と、該反応器で処理されるフッ素と炭素、硫黄、窒素の1つとの化合物を含むガス流に水蒸気を添加する水添加器と、該反応器に充填された触媒及び該反応器に導入されるフッ素化合物を含むガス流の少なくとも一方をフッ素化合物を加水分解する温度まで加熱するための加熱手段とを備えたことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理装置

【請求項15】請求項14に記載の装置において、前記反応器の後段に該反応器より排出されたガス流を水で洗浄するための排ガス洗浄槽を備えたことを特徴とするフッ素含有化合物の分解処理装置

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、SF<sub>6</sub>、NF<sub>3</sub>などのようにハロゲンとしてフッ素を含有する化合物を低温で効率的に分解処理する方法及び触媒並びに分解処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、SF<sub>6</sub>、NF<sub>3</sub>などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物ガスは、半導体エッチング剤、半導体洗浄剤などに大量に使用されている。しかし、これらの物質は大気中に放出されると、地球の温暖化を引き起こすことが判明した。

【0003】CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、SF<sub>6</sub>、NF<sub>3</sub>などのガスは、分子構成成分としてフッ素(F)を多く含有している。フッ素はすべての元素の中で最も電気陰性度が高く、化学的に非常に安定な物質を形成する。特にCF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>などは分子内力が強く、反応性に乏しい物質である。この性質から、燃焼などで分解するには高温に加熱する必要があり、大量のエネルギーを消費する。また、高温での分解反応は生成するフッ化水素などのガスによる装置材料の腐食速度が大きくなり、適切な分解処理方法がないのが現状である。

【0004】分解処理方法として、現在、提案されてい

50

あるのは、高温での燃焼技術である。しかしながらこの方法では、プロパンなどの可燃ガスを使用するため、燃焼により大量の $\text{CO}$ 及び有害物質である $\text{NO}_x$ が生成する。また、プロパンなどの可燃ガスを使用するため爆発の危険性がある。また、1000℃近くで燃焼するため、ハロゲン化合物の分解で生成する腐食性ガスによって炉壁が損傷し、メンテナンスの頻度が高くなり運転コストが大きくなる。従って、より低温でかつ有害物質を生成しないで分解できる技術が必要である。

【0005】ハロゲン化合物の分解触媒について、これまでに様々な特許が出版されているが、本発明の対象ガスであるハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を分解したという報告はない。特開平3-66388号公報には、チタニウムを含む触媒によるハロゲン化合物の加水分解について記載されているが、ハロゲンとしてフッ素のみを含有する $\text{CF}_4$ に対しては分解性能を示さないと記述されている。また、Chem. Lett. (1989) pp. 1901-1904に記載されているように、岡崎らは、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ・活性炭を用いて $\text{CF}_3\text{C}=\text{CF}_2$  ( $\text{CF}_3$ ) を加水分解することを試みたが、分解しなかった。ハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物の分解については、特開平7-116466号公報に、フッ素化合物処理無機酸化物からなる分解剤を用いた例が報告されている程度である。

#### 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するフッ素化合物を低温で効率的に分解する分解処理方法、及び高い分解率と長い触媒寿命を持つ分解触媒及び分解処理装置を提供するものである。

#### 【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$ などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有する化合物を低温でかつ高効率で分解が可能であり、また分解ガス中の腐食性ガスによる装置の腐食が生じない分解処理方法の検討を詳細に進めた結果、本発明に至った。

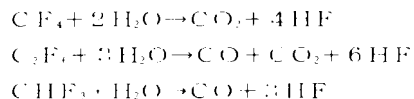
【0008】即ち、ハロゲンとしてフッ素のみを含有し、該フッ素を炭素、硫黄及び窒素から選ばれた元素との化合物にて含むガス流を、水蒸気存在下で $\text{Al}$ を含む酸化物触媒と約200～800℃で接触させ前記フッ素化合物を加水分解して、ガス流中の前記フッ素化合物を水素化合物に転化する方法を見いだした。

【0009】対象ガスである $\text{CF}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 等のようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物は、電気陰性度の高いフッ素の性質から分子内力が強く、反応性の低い物質であり、酸素との反応ではほとんど分解しない。すなわち $\text{H}_2\text{O}$ を添加して初めて高い分解率が得られる。

【0010】本発明の対象とするフッ素化合物は、ハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物であ

る。化合物の構成成分としては、フッ素、炭素、酸素、硫黄、窒素などであり、化合物の一例としては $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、 $\text{C}_2\text{HF}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2\text{F}_4$ 、 $\text{C}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_3\text{H}_4\text{F}_4$ 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_6$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_4$ 、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{F}_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{F}_2$ 、 $\text{C}_4\text{H}_8\text{F}_4$ 、 $\text{C}_4\text{H}_6\text{F}_6$ 、 $\text{C}_4\text{H}_4\text{F}_8$ 、 $\text{C}_4\text{H}_2\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_8$ 、 $\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_6$ 、 $\text{C}_5\text{H}_8\text{F}_4$ 、 $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{F}_2$ 、 $\text{C}_5\text{H}_8\text{F}_4$ 、 $\text{C}_5\text{H}_6\text{F}_6$ 、 $\text{C}_5\text{H}_4\text{F}_8$ 、 $\text{C}_5\text{H}_2\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_6$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{F}_2$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_6\text{H}_8\text{F}_6$ 、 $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_8$ 、 $\text{C}_6\text{H}_4\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_8$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{14}\text{F}_2$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_8$ 、 $\text{C}_7\text{H}_6\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{F}_2$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_8\text{H}_8\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{16}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{22}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{26}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{24}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{30}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{34}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{32}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{30}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{13}\text{H}_{28}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{38}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{36}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{34}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{14}\text{H}_{32}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{40}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{42}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{40}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{38}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{15}\text{H}_{36}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{46}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{44}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{44}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{46}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{48}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{50}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{48}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{46}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{17}\text{H}_{44}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{50}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{52}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{54}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{52}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{50}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{18}\text{H}_{48}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{19}\text{H}_{52}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{19}\text{H}_{54}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{19}\text{H}_{56}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{19}\text{H}_{58}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{19}\text{H}_{56}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{19}\text{H}_{54}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{19}\text{H}_{52}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{20}\text{H}_{56}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{20}\text{H}_{58}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{20}\text{H}_{62}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{20}\text{H}_{60}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{20}\text{H}_{58}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{20}\text{H}_{56}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{21}\text{H}_{60}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{21}\text{H}_{62}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{21}\text{H}_{64}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{21}\text{H}_{66}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{21}\text{H}_{64}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{21}\text{H}_{62}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{21}\text{H}_{60}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{22}\text{H}_{64}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{22}\text{H}_{66}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{22}\text{H}_{68}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{22}\text{H}_{70}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{22}\text{H}_{68}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{22}\text{H}_{66}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{22}\text{H}_{64}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{23}\text{H}_{68}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{23}\text{H}_{70}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{23}\text{H}_{72}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{23}\text{H}_{74}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{23}\text{H}_{72}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{23}\text{H}_{70}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{23}\text{H}_{68}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{74}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{76}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{78}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{76}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{74}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{24}\text{H}_{72}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{25}\text{H}_{76}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{25}\text{H}_{78}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{25}\text{H}_{80}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{25}\text{H}_{82}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{25}\text{H}_{80}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{25}\text{H}_{78}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{25}\text{H}_{76}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{26}\text{H}_{80}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{26}\text{H}_{82}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{26}\text{H}_{84}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{26}\text{H}_{86}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{26}\text{H}_{84}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{26}\text{H}_{82}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{26}\text{H}_{80}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{27}\text{H}_{84}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{27}\text{H}_{86}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{27}\text{H}_{88}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{27}\text{H}_{90}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{27}\text{H}_{88}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{27}\text{H}_{86}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{27}\text{H}_{84}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{28}\text{H}_{88}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{28}\text{H}_{90}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{28}\text{H}_{92}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{28}\text{H}_{94}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{28}\text{H}_{92}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{28}\text{H}_{90}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{28}\text{H}_{88}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{29}\text{H}_{92}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{29}\text{H}_{94}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{29}\text{H}_{96}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{29}\text{H}_{98}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{29}\text{H}_{96}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{29}\text{H}_{94}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{29}\text{H}_{92}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{30}\text{H}_{96}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{30}\text{H}_{98}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{30}\text{H}_{100}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{30}\text{H}_{102}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{30}\text{H}_{100}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{30}\text{H}_{98}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{30}\text{H}_{96}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{31}\text{H}_{100}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{31}\text{H}_{102}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{31}\text{H}_{104}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{31}\text{H}_{106}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{31}\text{H}_{104}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{31}\text{H}_{102}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{31}\text{H}_{100}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{32}\text{H}_{104}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{32}\text{H}_{106}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{32}\text{H}_{108}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{32}\text{H}_{110}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{32}\text{H}_{108}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{32}\text{H}_{106}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{32}\text{H}_{104}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{33}\text{H}_{108}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{33}\text{H}_{110}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{33}\text{H}_{112}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{33}\text{H}_{114}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{33}\text{H}_{112}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{33}\text{H}_{110}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{33}\text{H}_{108}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{34}\text{H}_{112}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{34}\text{H}_{114}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{34}\text{H}_{116}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{34}\text{H}_{118}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{34}\text{H}_{116}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{34}\text{H}_{114}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{34}\text{H}_{112}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{35}\text{H}_{116}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{35}\text{H}_{118}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{35}\text{H}_{120}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{35}\text{H}_{122}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{35}\text{H}_{120}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{35}\text{H}_{118}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{35}\text{H}_{116}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{36}\text{H}_{120}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{36}\text{H}_{122}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{36}\text{H}_{124}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{36}\text{H}_{126}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{36}\text{H}_{124}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{36}\text{H}_{122}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{36}\text{H}_{120}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{37}\text{H}_{124}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{37}\text{H}_{126}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{37}\text{H}_{128}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{37}\text{H}_{130}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{37}\text{H}_{128}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{37}\text{H}_{126}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{37}\text{H}_{124}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{38}\text{H}_{128}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{38}\text{H}_{130}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{38}\text{H}_{132}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{38}\text{H}_{134}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{38}\text{H}_{132}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{38}\text{H}_{130}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{38}\text{H}_{128}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{39}\text{H}_{132}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{39}\text{H}_{134}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{39}\text{H}_{136}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{39}\text{H}_{138}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{39}\text{H}_{136}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{39}\text{H}_{134}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{39}\text{H}_{132}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{40}\text{H}_{136}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{40}\text{H}_{138}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{40}\text{H}_{140}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{40}\text{H}_{142}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{40}\text{H}_{140}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{40}\text{H}_{138}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{40}\text{H}_{136}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{41}\text{H}_{140}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{41}\text{H}_{142}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{41}\text{H}_{144}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{41}\text{H}_{146}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{41}\text{H}_{144}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{41}\text{H}_{142}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{41}\text{H}_{140}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{42}\text{H}_{144}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{42}\text{H}_{146}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{42}\text{H}_{148}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{42}\text{H}_{150}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{42}\text{H}_{148}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{42}\text{H}_{146}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{42}\text{H}_{144}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{43}\text{H}_{148}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{43}\text{H}_{150}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{43}\text{H}_{152}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{43}\text{H}_{154}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{43}\text{H}_{152}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{43}\text{H}_{150}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{43}\text{H}_{148}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{44}\text{H}_{152}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{44}\text{H}_{154}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{44}\text{H}_{156}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{44}\text{H}_{158}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{44}\text{H}_{156}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{44}\text{H}_{154}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{44}\text{H}_{152}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{45}\text{H}_{156}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{45}\text{H}_{158}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{45}\text{H}_{160}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{45}\text{H}_{162}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{45}\text{H}_{160}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{45}\text{H}_{158}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{45}\text{H}_{156}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{46}\text{H}_{160}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{46}\text{H}_{162}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{46}\text{H}_{164}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{46}\text{H}_{166}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{46}\text{H}_{164}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{46}\text{H}_{162}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{46}\text{H}_{160}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{47}\text{H}_{164}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{47}\text{H}_{166}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{47}\text{H}_{168}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{47}\text{H}_{170}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{47}\text{H}_{168}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{47}\text{H}_{166}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{47}\text{H}_{164}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{48}\text{H}_{168}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{48}\text{H}_{170}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{48}\text{H}_{172}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{48}\text{H}_{174}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{48}\text{H}_{172}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{48}\text{H}_{170}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{48}\text{H}_{168}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{49}\text{H}_{172}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{49}\text{H}_{174}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{49}\text{H}_{176}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{49}\text{H}_{178}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{49}\text{H}_{176}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{49}\text{H}_{174}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{49}\text{H}_{172}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{50}\text{H}_{176}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{50}\text{H}_{178}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{50}\text{H}_{180}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{50}\text{H}_{182}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{50}\text{H}_{180}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{50}\text{H}_{178}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{50}\text{H}_{176}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{51}\text{H}_{180}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{51}\text{H}_{182}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{51}\text{H}_{184}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{51}\text{H}_{186}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{51}\text{H}_{184}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{51}\text{H}_{182}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{51}\text{H}_{180}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{52}\text{H}_{184}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{52}\text{H}_{186}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{52}\text{H}_{188}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{52}\text{H}_{190}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{52}\text{H}_{188}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{52}\text{H}_{186}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{52}\text{H}_{184}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{53}\text{H}_{188}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{53}\text{H}_{190}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{53}\text{H}_{192}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{53}\text{H}_{194}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{53}\text{H}_{192}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{53}\text{H}_{190}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{53}\text{H}_{188}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{54}\text{H}_{192}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{54}\text{H}_{194}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{54}\text{H}_{196}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{54}\text{H}_{198}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{54}\text{H}_{196}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{54}\text{H}_{194}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{54}\text{H}_{192}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{55}\text{H}_{196}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{55}\text{H}_{198}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{55}\text{H}_{200}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{55}\text{H}_{202}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{55}\text{H}_{200}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{55}\text{H}_{198}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{55}\text{H}_{196}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{56}\text{H}_{200}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{56}\text{H}_{202}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{56}\text{H}_{204}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{56}\text{H}_{206}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{56}\text{H}_{204}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{56}\text{H}_{202}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{56}\text{H}_{200}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{57}\text{H}_{204}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{57}\text{H}_{206}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{57}\text{H}_{208}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{57}\text{H}_{210}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{57}\text{H}_{208}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{57}\text{H}_{206}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{57}\text{H}_{204}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{58}\text{H}_{208}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{58}\text{H}_{210}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{58}\text{H}_{212}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{58}\text{H}_{214}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{58}\text{H}_{212}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{58}\text{H}_{210}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{58}\text{H}_{208}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{59}\text{H}_{212}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{59}\text{H}_{214}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{59}\text{H}_{216}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{59}\text{H}_{218}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{59}\text{H}_{216}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{59}\text{H}_{214}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{59}\text{H}_{212}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{60}\text{H}_{216}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{60}\text{H}_{218}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{60}\text{H}_{220}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{60}\text{H}_{222}\text{F}_4$ 、 $\text{C}_{60}\text{H}_{220}\text{F}_6$ 、 $\text{C}_{60}\text{H}_{218}\text{F}_8$ 、 $\text{C}_{60}\text{H}_{216}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{61}\text{H}_{220}\text{F}_{10}$ 、 $\text{C}_{61}\text{H}_{222}\text$

5



(式2)及び(式3)の反応ではCOが生成するが、本発明の触媒はCO酸化性能も有するため、酸素が存在すればCOをCO<sub>2</sub>にすることができる。

【0018】添加する水蒸気量は、処理するフッ素化合物中のF数と少なくとも同等の水素分子が存在するよう調節する必要がある。これにより、化合物中のフッ素をフッ化水素に転化することになり、後処理しやすい形態にできる。

【0019】フッ素化合物を加水分解する反応温度は、約200～800℃が好ましい。炭素とフッ素と水素からなり、少なくとも構成されるフッ素化合物を処理する場合の反応温度は、約500～800℃が好ましい。これ以上の高温で使用すると、高分解率は得られるが、触媒の劣化が速い。また、装置材料の腐食が進みやすくなる。ハロゲンとしてフッ素のみを含有し、該フッ素を炭素、硫黄及び窒素から選ばれた元素との化合物にて含むガス流を触媒と接触させるに当たっては、ガス流中のフッ素化合物の含有量を0.1～10vol%とすることが好ましく、さらに好ましくは0.1～3vol%である。また、空間速度は、100毎時～10,000毎時が好ましく、さらに好ましくは100毎時～3,000毎時である。空間速度(h<sup>-1</sup>)は反応ガス流量(ml/h)÷触媒量(ml)で求められる。

【0020】本発明によるフッ素化合物分解処理方法においては、分解生成物としてフッ化水素、酸化炭素などを生成する。このほかにもSO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>等の硫黄酸化物及びNO、NO<sub>2</sub>等の窒素酸化物が生成する場合もある。これらの分解生成物を除去するためにアルカリ溶液で洗浄したり或いは水で洗浄することが好ましい。水で洗浄する方法は、装置の腐食を抑制しつつフッ化水素を除去する方法として好ましい。ただし、水洗浄の場合には、その後、フッ化水素を含む水をアルカリで中和することが望ましい。アルカリとしては、水酸化カルシウムや水酸化ナトリウムの水溶液、スラリー液などの一般のアルカリ試薬を使用することができる。

【0021】本発明の触媒を調製するためのA1原料としては、γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>とγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の混合物などを使用することができる。特にγ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を用い、焼成により酸化物を形成したものは高い分解活性を示す。

【0022】本発明の触媒を調製するための各種金属成分原料としては、硝酸塩、硫酸塩、アンモニウム塩、塩化物などを用いることができる。N1原料としては硝酸ニッケルや硫酸ニッケルなどを使用することができる。これらの水和物も使用できる。Ti1原料としては、硫酸チタン、チタニアゲルなどを使用することができる。

6

(式1)

(式2)

(式3)

\*【0023】本発明の触媒の製造法は通常の触媒の製造に用いられる沈殿法、浸漬法、混練法、などいずれも使用できる。

【0024】また、本発明における触媒は、そのまま粒状、パッキン状などに成形して使用することができる。

成形法としては、押し出し成形法、打錠成形法、転動造粒法など目的に応じ任意の方法を採用できる。また、セラミックスや金属製のパッキンや板にカーボンゲルを使用することもできる。

【0025】本発明の処理方法を実施するために使用される反応器は、通常の固定床、移動床あるいは流動床型のものでよいが、分解生成ガスとしてHFなどの腐食性のガスが発生するので、これらの腐食性のガスによる損傷に強い材料で反応器を構成すべきである。

【0026】本発明の処理方法を実施するために使用される処理装置は、前述の反応器の他に、ガス流中のフッ素化合物の濃度を調節する手段例えばガス流に対して窒素あるいは空気あるいは酸素を供給する手段、ガス流と前記触媒とを200～800℃の温度で接触させるために少なくとも一方を加熱する手段、前記フッ素化合物を分解するために水蒸気あるいは水を前記ガス流に対して添加する手段、前記反応器に充填された触媒に前記ガス流が接触することによって生成した分解生成物を水及び/あるいはアルカリ水溶液で洗浄して該分解生成物中の酸化炭素の一部とSO<sub>2</sub>、SO<sub>3</sub>等の硫黄酸化物の一部とNO、NO<sub>2</sub>等の窒素酸化物の一部とフッ化水素とを除去する排ガス洗浄槽とを具備する。排ガス洗浄槽の後段に除去されなかった前記分解生成物中の酸化炭素、硫黄酸化物、窒素酸化物を吸着剤などによって吸着する手段を設けることは更に好ましい。

【0027】既設の半導体工場へ本発明のフッ素化合物含有ガスの処理方法を適用することによって、半導体工場には一般に酸成分ガスの排ガス処理装置があるため、これを利用して、本発明の触媒のみをC1、などのフッ素化合物の排ガスラインに設置し、水蒸気を添加して加熱すれば、フッ素化合物を分解処理することができる。また、本発明の装置全体あるいは一部をトラック等に積載し、廃棄されたフッ素化合物詰め缶を貯蔵している場所へ移動して、含有されているフッ素化合物を抜き出し、直接処理することによって、排ガス洗浄槽内の洗浄液を循環する循環ポンプや、排ガス中の酸化炭素などを吸着する排ガス吸着槽を同時に搭載してもよい。また、発電機などを搭載してもよい。

【0028】本発明のフッ素化合物の分解処理方法によれば、低温でフッ素化合物を分解することができ、運転コストを低減できる。

\*50 【0029】フッ素化合物含有ガスを処理する場合、フ



解して生成するH<sub>2</sub>Oなどの酸成分による装置材料の腐食が問題となるが、本発明によれば、使用する温度が低温であるため腐食速度が小さく、装置のメンテナンス頻度を減少できる。

【0030】本発明のフッ素化合物の分解処理方法は、フッ素化合物を分解する触媒反応工程と分解生成ガス中の酸成分を中和除去する排ガス洗浄工程とからなり、装置を小型化できる。

【0031】フッ素化合物の分解は水蒸気との反応によるため、分解処理方法として安全性が高く、可燃ガスを使用した場合のように爆発などの危険性がない。

【0032】

【発明の実施形態】以下、実施例にて本発明をさらに詳細に説明する。本発明は、これらの実施例にのみ限定されるものではない。

【0033】図1は、半導体エッチング工程で用いる場合のハロゲン化合物の分解処理プロセスの一例を示す。

【0034】エッチング工程では、減圧したエッチング槽内にCF<sub>4</sub>などのフッ素化合物1を入れて、プラズマで20分間励起し、半導体と反応させる。その後チャンセル内をN<sub>2</sub>で置換し、ハロゲン化合物の濃度を数%に希釈して約10 l/minでエッチング槽内から排出している。

【0035】この排出ガスに空気3を追加しCF<sub>4</sub>などのハロゲン化合物を希釈した。このとき酸素を添加して希釈してもよい。また、酸素と酸素を添加して希釈してもよい。この希釈ガスに、さらに水添加器4により水蒸気を添加した反応ガス5を分解工程に入る。分解工程は、触媒を充填した反応器を用いて行う。反応ガス中のハロゲン化合物の濃度は約0.5～1%である。分解工程では、反応ガス5を、空間速度1,000毎時(空間速度(h<sup>-1</sup>)=反応ガス流量(ml/h)÷触媒量(ml))の条件でA1を含んでなる触媒と約200～800℃で接触させる。この場合、反応ガスを加熱してもよく、電気炉などにより触媒を加熱してもよい。分解ガス6は、排ガス洗浄工程に送られる。排ガス洗浄工程では、分解ガス6に水7がスプレーされ、分解ガス中の酸成分が除去された排ガス8が系外に放出される。酸性ガスを含む酸性排水9は、半導体工場既設の排水処理設

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のハロゲン化合物}}{\text{供給したハロゲン化合物}} \times 100 (\%) \quad \text{--- (数1)}$$

【0041】以上上記条件に従って試験に供した各触媒の調製法を示す。

【0042】触媒1：市販のフッ素系粉末を120℃で2時間乾燥した。この乾燥粉末200gを300℃で0.5時間焼成し、さらに焼成温度を700℃にあげ2時間焼成した。得られた粉末を金型に入れ、500kgf/cm<sup>2</sup>の圧力で圧縮成型した。成型品を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒はA1-O<sub>2</sub>からなる。

\* 備で処理される。CF<sub>4</sub>などのハロゲン化合物の分解率は、反応ガス5と分解ガス6をFID (Flame Ionization Detector の略称) ガスクロマトグラフ、TCD (Thermal Conductivity Detector の略称) ガスクロマトグラフを用いて分析し、入口及び出口の物質収支により求める。

【0036】図10に、本発明の処理装置の一例を示す。エッチング工程からハロゲン化合物ガスは、入口スプレー10で水がスプレーされ、ガス中のS<sub>2</sub>F<sub>6</sub>等の不純物が除去される。このガスと、空気3及びイオン交換樹脂11等で精製された水7とが予熱器12内でヒーター13により加熱されるようになっている。反応器15はA1を含む触媒14を充填したものである。又、反応器15の後段に、水のフッ素化手段16を有する冷却室17及び水がフッ素化手段18を有し、充填材19を含む排ガス洗浄槽20を備えている。排ガス8はスクリーン21により引き分け、酸性排水9はポンプ22で引かれる。なお、排ガス洗浄槽のフッ素化水素を含む水は、イオン交換処理して、純水原料として再利用することが可能である。

【0037】(実施例1) 本実施例は、各種フッ素化合物分解触媒の活性を調べた例である。

【0038】純度99%以上のCF<sub>4</sub>ガスに空気を添加して希釈した。この希釈ガスに、さらに水蒸気を添加した。水蒸気は純水を約0.2 ml/minで反応管上部バブリングチューブを用いて供給しガス化した。反応ガス中のCF<sub>4</sub>濃度は約0.5%であった。この反応ガスを、電気炉により反応管外部から所定温度に加熱した触媒と空間速度2,000 毎時に接触させた。

【0039】反応管は内径3.2mmのインコネル製の反応管で、触媒層を反応管中央に有しており、内部に外径3mmのインコネル製の熱電対保護管を有している。触媒層を通過した分解生成ガスは、フッ化カルシウム溶液中にバブリングさせ、系外に放出した。CF<sub>4</sub>の分解率は、FIDガスクロマトグラフ、TCDガスクロマトグラフにより、式で求めた。

【0040】

【数1】

※【0043】触媒2：市販のフッ素系粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸亜鉛6水和物8.538gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でA1：F：n＝91：9 (質量%)であった。この触媒は、A1酸化物、F<sub>2</sub>n酸化物のほかにnA1<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の複合酸化物を含む。

【0044】触媒3：市販のパーマイトを120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硫酸ニッケル6水和物50.99gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Ni＝91：9（モル％）であった。この触媒は、Al酸化物、Ni酸化物、NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の複合酸化物及びS酸化物を含む。

【0045】触媒4：市販のパーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gに、硝酸ニッケル6水和物125.04gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Ni＝91：9（モル％）であった。この触媒は、Al酸化物、Ni酸化物及びNiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>の複合酸化物を含む。

【0046】触媒5：市販のパーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gと30%硫酸チタン溶液354.4gを純水約300gを添加しながら混練した。混練後、250～300℃で約5時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Ti＝91：9（モル％）であった。

【0047】触媒6：市販のパーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸鉄9水和物115.95gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Fe＝91：9（モル％）であった。

【0048】触媒7：市販のパーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、塩化第三スズ水和物95.43gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Sn＝91：9（モル％）であった。

【0049】触媒8：市販のパーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、濃度10%のリン酸（H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>）（P）と濃度4.5wt%の硝酸溶液（P<sub>2</sub>）と2.2gを純水200mlで希釈した水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒はAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>100重量%に対してPを0.68

重量%含まれていた。

【0050】触媒9：市販のパーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gに、硝酸ニッケル6水和物125.87gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Cr＝91：9（モル％）であった。

10 【0051】触媒10：市販のパーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ジカルcium6水和物76.70gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Zr＝91：9（モル％）であった。

20 【0052】触媒11：市販のパーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸シリウム6水和物124.62gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Ce＝91：9（モル％）であった。

30 【0053】触媒12：市販のパーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末300gに、20wt%のテトラフル129.19gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径として試験に供した。完成後の触媒組成は原子比でAl：Si＝91：9（モル％）であった。

【0054】上記触媒1～12の反応温度700℃での試験結果を図2に示す。AlとSnからなる触媒及びAlとNiからなる触媒の分解活性が他にめきまので高い。次いでAlとTiからなる触媒の分解活性が高い。触媒3が触媒4よりも高活性を有するのは、Sの効果と思われる。

40 【0055】（実施例2）本実施例は、実施例1の触媒4と同じAl原料、Ni原料を用い、AlとNiの組成を変化させた触媒を調製し、C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>の分解活性を調べた結果である。

50 【0056】触媒4-1：市販のパーマイト粉末を120℃で1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ニッケル6水和物8.52gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250～300℃で約2時間乾燥し、700℃で2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5～1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でAl：Ni＝99：1（モル％）であった。

【0057】触媒4-2：市販のサーマイ粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末300gに、硝酸ニッケル6水和物66.59gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250〜300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5〜1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でA1：Zn＝95：5（モル％）であった。

【0058】触媒4-3：市販のサーマイ粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ニッケル6水和物210.82gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250〜300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5〜1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でA1：Zn＝80：20（モル％）であった。

【0059】触媒4-4：市販のサーマイ粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ニッケル6水和物361.16gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250〜300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5〜1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でA1：Zn＝70：30（モル％）であった。

【0060】触媒4-5：市販のサーマイ粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸ニッケル6水和物562.1gを混ぜ、水を添加しながら混練した。混練後、250〜300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5〜1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でA1：Zn＝60：40（モル％）であった。

【0061】触媒4、触媒4-1から触媒4-5の活性を、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>濃度を2%とし、供給する純水の量を約0.4ml/minとした以外は実施例1と同様の方法で調べた。試験開始6時間後の分解率を図3に示す。N<sub>2</sub>/（N<sub>2</sub>+A1）のモル％が20〜30モル％のときに最も活性が高く、次いで5〜40モル％のときに活性が高い。

【0062】（実施例3）本実施例は、実施例1の触媒2と同じA1原料、Zn原料を用い、A1とZnの組成を変化させた触媒を調製し、活性を調べたものである。

【0063】触媒2-1：市販のサーマイ粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸亜鉛6水和物215.68gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250〜300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5〜1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でA1：Zn＝80：20（モル％）であった。

【0064】触媒2-2：市販のサーマイ粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末200gに、硝酸亜鉛6水和物369.48gを溶かした水溶液を添加

し、混練した。混練後、250〜300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5〜1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でA1：Zn＝70：30（モル％）であった。

【0065】触媒2-3：市販のサーマイ粉末を120°Cで1時間乾燥した。この乾燥粉末26.65gに、硝酸亜鉛6水和物96.39gを溶かした水溶液を添加し、混練した。混練後、250〜300°Cで約2時間乾燥し、700°Cで2時間焼成した。焼成物を粉砕、篩い分けして0.5〜1mm粒径とした。完成後の触媒組成は原子比でA1：Zn＝85：15（モル％）であった。

【0066】触媒2、触媒2-1から触媒2-3の活性を、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>濃度を2%とし、供給する純水の量を約0.4ml/minとした以外は実施例1と同様の方法で調べた。試験開始6時間後の分解率を図4に示す。N<sub>2</sub>/（N<sub>2</sub>+A1）のモル％が10〜30モル％のときに最も活性が高い。

【0067】（実施例4）本実施例は、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>、CHF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の分解を反応温度を変えて行った結果である。試験条件は、空間速度1,000毎時と1、プロゲン化合物を空気の代わりに窒素で希釈した以外は、実施例1と同様である。触媒は実施例2中の触媒4-3を用いた。各反応温度での試験の結果を図5に示す。A1とN<sub>2</sub>からなる触媒は、CHF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>に対しても高い分解活性を有する。又、これらのフッ素化合物に対しては600°C程度の低い温度でも高い活性を有し、特にCHF<sub>3</sub>に対しては、反応ガス中のCHF<sub>3</sub>濃度が0.1%の場合、300°Cでも3.5%分解した。

【0068】（実施例5）本実施例は、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>の分解における水蒸気の影響を調べた結果である。試験条件は、空間速度1,000毎時とした以外は、実施例1と同様である。触媒は実施例1中の触媒4を用い、反応温度は700°Cとした。試験は反応開始から2時間後まで水蒸気を供給し、その後、水蒸気の供給を停止した。5時間後再び水蒸気を供給し始めた。試験の結果を図6に示す。水蒸気の添加時に分解率が高まりC<sub>2</sub>F<sub>4</sub>の分解は加水分解によることが明らかとなった。

【0069】（実施例6）本実施例は、A1とN<sub>2</sub>からなる触媒4-3を用いて、SF<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の分解を行った結果である。SF<sub>6</sub>の試験条件は、純度99%以上のSF<sub>6</sub>ガスを用い、空間速度1,000毎時と1、SF<sub>6</sub>を空気の代わりに窒素で希釈した以外は、実施例1と同様である。C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の試験条件は実施例1と同じである。試験結果を図7に示す。反応管入口の反応ガス中のSF<sub>6</sub>量とアルカリ吸収槽通過後の分解ガス中のSF<sub>6</sub>量を10Dガスアナライザにより測定し、式により分解率を求めた結果、反応温度550〜700°CでのSF<sub>6</sub>分解率は99%以上であった。C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>の分解試験では、700°C以上の反応温度で高い反応率が得られた。

【0070】

【数2】

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のSF}_6\text{量}}{\text{供給したSF}_6\text{量}} \times 100 (\%) \quad \cdots (\text{数}2)$$

【0071】（実施例7）本実施例は、AlとNiからなる触媒4-3を用いてNF<sub>3</sub>の分解を行った結果である。試験条件は、純度99%以上のNF<sub>3</sub>ガスを用いた以外は実施例6と同様である。反応温度を700℃とした。反応管入口の反応ガス中のNF<sub>3</sub>量とアルカリ吸収槽通過後の分解ガス中のNF<sub>3</sub>量をTCDガスクロマト \* 10

\* グラフにより測定し、次式により分解率を求めた結果、分解率は99%以上であった。また、700℃以下の分解率を図8に示す。400℃でも分解率99.9%が得られた。

【0072】

【数3】

$$\text{分解率} = 1 - \frac{\text{出口のNF}_3\text{量}}{\text{供給したNF}_3\text{量}} \times 100 (\%) \quad \cdots (\text{数}3)$$

【0073】（実施例8）AlとZnを原子比でAl：Zn=85：15（モル%）含む触媒を用いて、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>の分解を行った。

【0074】CF<sub>4</sub>の分解は、純度99%以上のCF<sub>4</sub>ガスに空気を添加して希釈し、更に水蒸気を添加し、所定の反応温度で触媒と接触させることによって行った。空間速度は1,000/毎時である。

【0075】反応ガス中のCF<sub>4</sub>濃度は約0.5%である。水蒸気はCF<sub>4</sub>ガスの約50倍となるように流量を調節した。

【0076】CHF<sub>3</sub>及びC<sub>2</sub>H<sub>6</sub>の分解も同様にして行った。

【0077】図9の試験結果を示す。AlとZnからなる触媒はCHF<sub>3</sub>、CF<sub>4</sub>に対しても高い分解活性を示す。C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>に対しては、700℃前後あるいはそれ以外の温度にすれば高い分解活性を示すことが明らかにされた。

【0078】

【発明の効果】本発明によれば、CF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>などのようにハロゲンとしてフッ素のみを含有するハロゲン化合物を効率良く分解処理することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施例1の処理プロセスを示す図である。

【図2】本発明の各触媒の性能を示す図である。

※

【図3】本発明のAl-Ni触媒のC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>分解性能を示す図である。

【図4】本発明のAl-Zn触媒のC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>分解活性を示す図である。

【図5】本発明のAl-Ni触媒のC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>の分解活性を示す図である。

20 【図6】本発明のAl-Ni触媒のC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>分解における水蒸気の影響を示す図である。

【図7】本発明のAl-Ni触媒のSF<sub>6</sub>、C<sub>3</sub>F<sub>8</sub>の分解活性を示す図である。

【図8】本発明のAl-Ni触媒のNF<sub>3</sub>分解活性を示す図である。

【図9】本発明のAl-Zn触媒のCF<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CHF<sub>3</sub>の分解活性を示す図である。

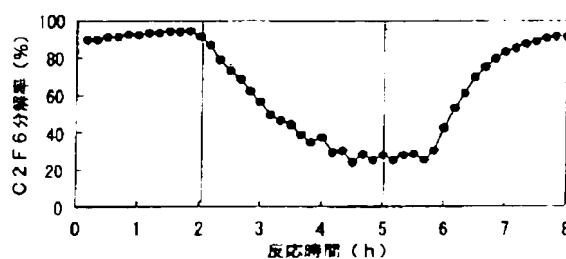
【図10】本発明の一実施例による分解処理装置の概略構成図である。

30 【符号の説明】

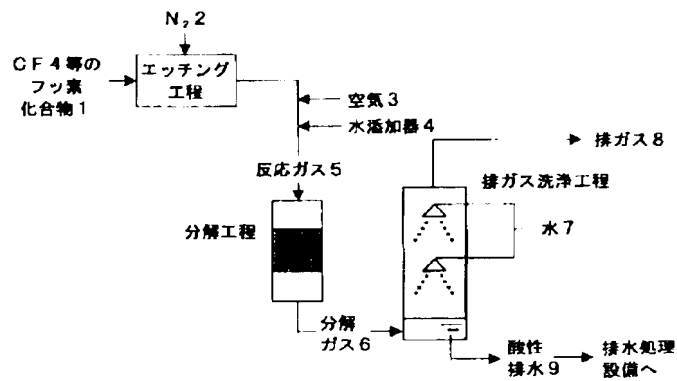
1…CF<sub>4</sub>などのフッ素化合物、2…N<sub>2</sub>、3…空気、4…水添加器、5…反応ガス、6…分解ガス、7…水、8…排ガス、9…酸性排水、10…入口スプレー、11…イオン交換樹脂、12…予熱器、13…ヒーター、14…触媒、15…反応器、16、18…スプレー手段、17…冷却室、19…充填材、20…排ガス洗浄槽、21…ブロワー、22…ポンプ

【図6】

図 6

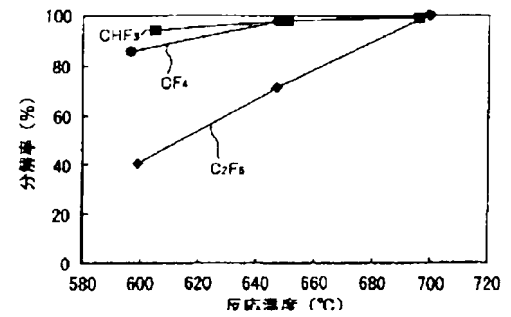


【図1】



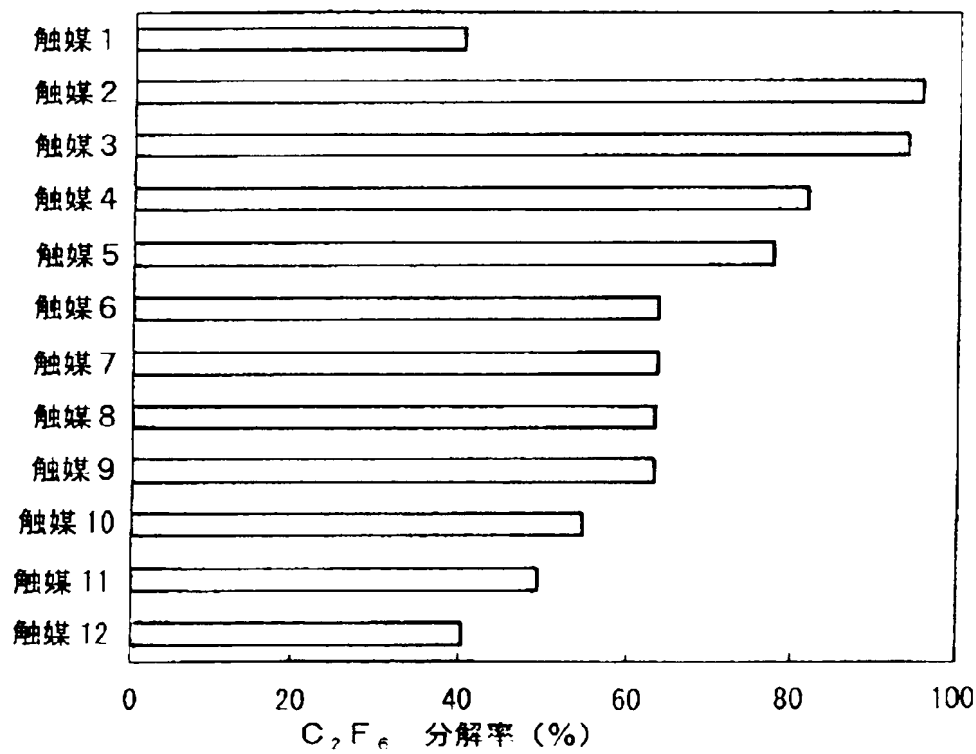
【図5】

図 1



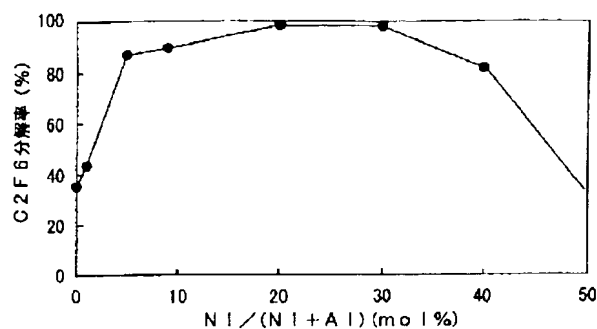
【図2】

図 2



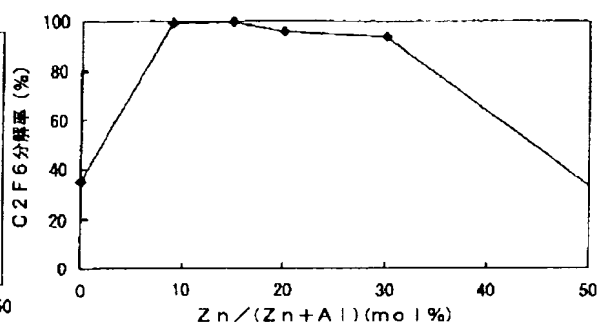
【図3】

図 3



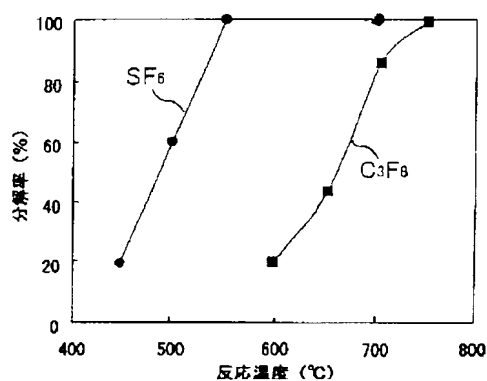
【図4】

図 4



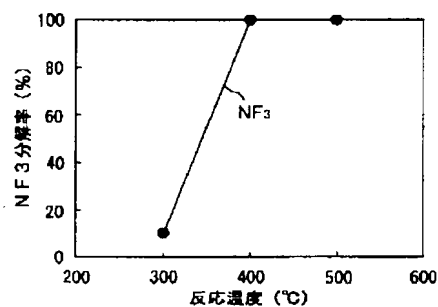
【図7】

図 7



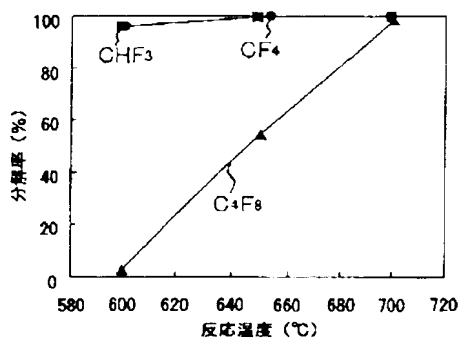
【図8】

図 8

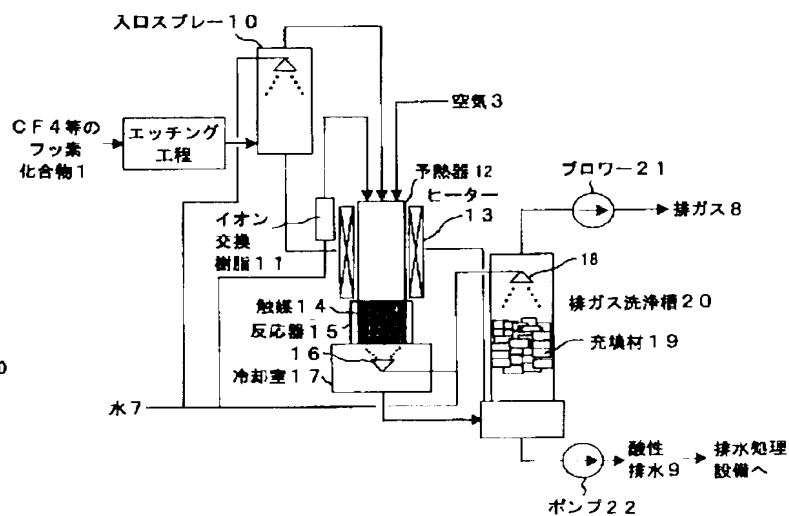


【図9】

図 9



【図10】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>4</sup> 識別記号

B 0 1 J 23 10  
23 14  
23 42  
23 745  
23 75  
23 755

F 1

B 0 1 J 23 14 A  
23 42 A  
B 0 1 D 53 36 D  
B 0 1 J 23 74 3 0 1 A  
3 1 1 A  
3 2 1 A

(72) 発明者 山下 寿生  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 小豆畑 茂  
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株  
式会社日立製作所日立研究所内

(72) 発明者 玉田 慎  
茨城県日立市幸町三丁目 1 番 1 号 株式会  
社日立製作所日立工場内

(72) 発明者 入江 一芳  
茨城県日立市幸町三丁目 1 番 1 号 株式会  
社日立製作所日立工場内

**(54) METHOD FOR SEPARATING AND REUTILIZING CARBON DIOXIDE**

(11) 4-290526 (A) (43) 15.10.1992 (19) JP

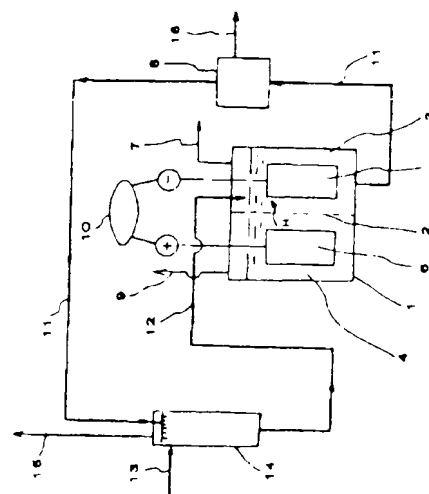
(21) Appl. No. 3-56363 (22) 20.3.1991

(71) HITACHI LTD (72) TOSHIO OGAWA(4)

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> B01D53.34,C01B31.20,C25B3.04

**PURPOSE:** To realize a simple system for separating and reutilizing carbon dioxide by simultaneously regenerating an absorbent and reducing carbon dioxide in the method in which carbon dioxide is separated with the alkaline absorbent.

**CONSTITUTION:** An aq. alkaline soln. is used as the liq. absorbent 11, the absorbent is brought into contact with a waste combustion gas contg. carbon dioxide to absorb and fix the carbon dioxide in the stage 14, and the absorbent having absorbed carbon dioxide is electrochemically reduced. In this case, the absorbent having absorbed carbon dioxide is supplied to an electrolytic reducing stage 1, the carbon dioxide is converted to the reduction product, the reduced absorbent 11 is recycled to the stage 14, and the carbon dioxide is separated and reutilized.

**(54) METHOD AND DEVICE FOR TREATING WASTE CVD GAS**

(11) 4-290527 (A) (43) 15.10.1992 (19) JP

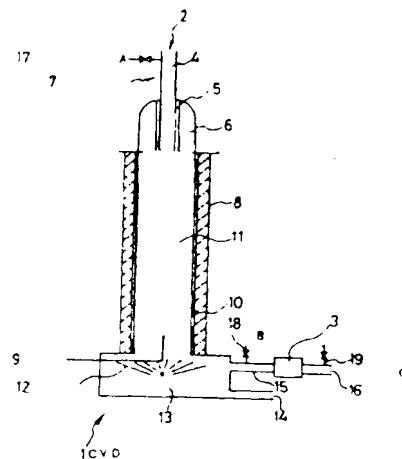
(21) Appl. No. 3-54710 (22) 19.3.1991

(71) EBARA INFILCO CO LTD(2) (72) KOJI OKAYASU

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> B01D53.36,C23C16.00

**PURPOSE:** To prevent the formation of  $\text{NO}_x$  and to make all harmful gases harmless at a low running cost by heating, oxidizing and decomposing a waste CVD gas and then oxidizing the treated gas by contact with an oxidation catalyst in the presence of oxygen.

**CONSTITUTION:** The waste CVD gas treating device 1 is formed with a heating, oxidizing and decomposing device 2 and a catalytic reaction vessel 3. The waste gas from a waste gas inlet pipe 4, the nitrogen from a nitrogen inlet pipe 5 and the air from an air inlet pipe 6 are introduced into the reaction part 11 of the device 2 to heat, oxidize and decompose the waste gas. The treated gas contg. the reaction product is washed with cooling water 12 in a washing part 13, the waste water contg. the solubles such as  $\text{F}_2$  and  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc., is discharged outside the system, the waste gas is introduced into the catalytic reaction vessel 3 to oxidize CO, etc., hence the waste gas is cleaned and made harmless. Consequently, the formation of  $\text{NO}_x$  is prevented at a low running cost, and all the harmful gases are made harmless.



7: gas inlet part, 8: ceramic heater, 9,10: thermocouple, 11: water discharge pipe, 12: feed pipe, 13: exhaust pipe, 14: sampling tube A, 15: sampling tube B, 16: sampling tube C

**(54) DEODORIZER FOR REFRIGERATOR OR THE LIKE**

(11) 4-290528 (A) (43) 15.10.1992 (19) JP

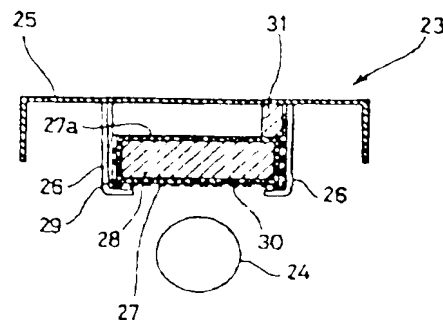
(21) Appl. No. 3-76938 (22) 15.3.1991

(71) TOSHIBA CORP (72) KOSUKE SHINTANI

(51) Int. Cl.<sup>5</sup> B01D53.36,B01D53.04,B01D53.34,F25D23.00

**PURPOSE:** To increase the effective area of a deodorant contributing to deodorization and to improve deodorization efficiency.

**CONSTITUTION:** A cover 25 is provided over a heater 24 also used as a defrosting heater, and a deodorant 27 is held on the lower-surface side of the cover 25 by a support 26 through a wire mesh 30. A spacer 31 made of a heat insulator is meandered between the deodorant 27 and the cover 25. The part of the upper surface 27a of the deodorant 27 out of contact with the spacer 31 is exposed, and the part also contributes to the adsorption of the malodorous component.





(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平4-290527

(43)公開日 平成4年(1992)10月15日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 0 1 D 53/36	A	9042-4D		
	B	9042-4D		
C 2 3 C 16/00		7325-4K		

審査請求 未請求 請求項の数2(全6頁)

(21)出願番号 特願平3-54710

(22)出願日 平成3年(1991)3月19日

(71)出願人 000000402

荏原インフィルコ株式会社  
東京都港区港南1丁目6番27号

(71)出願人 000140100

株式会社荏原総合研究所  
神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号

(72)発明者 岡安 康次

神奈川県藤沢市本藤沢4丁目2番1号 株  
式会社荏原総合研究所内

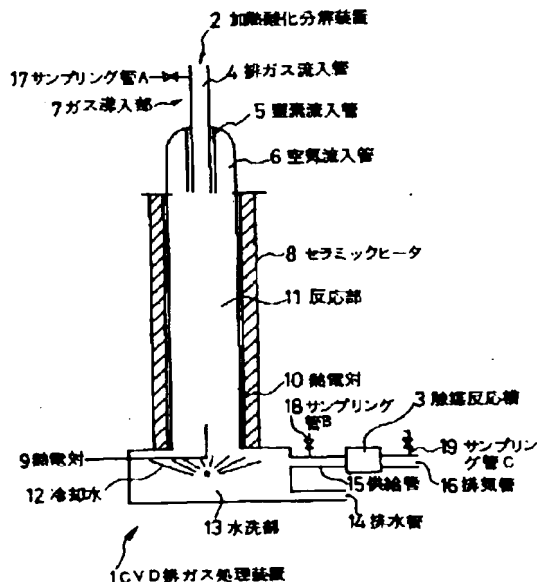
(74)代理人 弁理士 萩野 平 (外3名)

(54)【発明の名称】 CVD排ガス処理方法および装置

(57)【要約】

【目的】 本発明の目的は、従来より低廉なランニングコストで、NO<sub>x</sub>生成を防止し、全ての有害ガス成分を無害化できるCVD排ガス処理方法およびその装置を提供することにある。

【構成】 本発明の具体的なCVD排ガス処理装置1は、加熱酸化分解装置2と触媒反応槽3とから構成され、加熱酸化分解装置2の反応部11に排ガス流入管4からの排ガス、窒素流入管5からの窒素、空気流入管6からの空気とを放出して排ガスを加熱酸化分解することにより、生成した加熱酸化分解生成物を含む処理ガスを冷却水12にて水洗部13で水洗処理し、F<sub>2</sub>、S i F<sub>4</sub>等の可溶性物質、S i O<sub>2</sub>等を含む排水を系外に排出すると共に水洗処理された処理ガスが該触媒反応槽3に導入され、CO等の酸化すべきガスを酸化処理し、排ガスを浄化かつ無害化することができる。



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 CVD排ガスを加熱酸化分解処理した後にその加熱酸化分解処理したガスを酸素の共存下で酸化触媒と接触させて酸化処理することを特徴とするCVD排ガス処理方法。

【請求項2】 CVD排ガスを加熱酸化分解する装置および該装置の後段に設けられ、その加熱酸化分解処理したガスを酸素の共存下で酸化触媒と接触させて酸化処理する装置とからなることを特徴とするCVD排ガス処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体の製造などでおこなわれているCVD（化学的蒸着）プロセスにおける排ガス中には未反応のプロセスガス等の有機ソースおよびその分解で生成する有機物やCO等の有害成分が含まれている。本発明はこの有害成分を含有する排ガスを浄化して無害化することに関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来は、湿式スクラバーや活性炭吸着等で処理されている。湿式スクラバーでの処理は有害成分の除去率が低いことが問題である。

【0003】また、活性炭吸着方式は破過した活性炭の交換費用が高いことやCOの除去ができないことが問題である。また、TEOS（テトラエトキシシラン）やその分解成分の有機物は可燃性であり、水素ガスやLPGなどを助燃剤として燃焼すれば安価な処理ができるが、火災の温度が高くなり、排ガス中の窒素が酸化されてNO<sub>x</sub>が生成してしまう。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は従来より低廉なランニングコストで、NO<sub>x</sub>生成を防止し、全ての有害ガス成分を無害化できるCVD排ガス処理方法およびその装置を提供することにある。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記①および②記載の方法および装置であり、これにより上記課題を解決できる。

① CVD排ガスを加熱酸化分解処理した後にその加熱酸化分解処理したガスを酸素の共存下で酸化触媒と接触させて酸化処理することを特徴とするCVD排ガス処理方法。

② CVD排ガスを加熱酸化分解する装置および該装置の後段に設けられ、その加熱酸化分解処理したガスを酸素の共存下で酸化触媒と接触させて酸化処理する装置とからなることを特徴とするCVD排ガス処理装置。

【0006】本発明は、CVD排ガスを加熱酸化分解処理し、その処理ガス中に存在する主としてCO等の有害な未酸化物質を酸素共存の触媒に接触させることにより酸化処理して無害化処理ガスを得る方法および装置であ

るが、NO<sub>x</sub>が生成しない温度で酸化処理できるので、2次汚染を発生させず、安価な処理ができる。

【0007】本発明は、排ガス中に存在する加熱酸化分解性物質を加熱酸化分解する装置の反応部の温度コントロールができるように構成することができ、電気ヒータによる加熱方式が適している。

【0008】排ガス中の加熱酸化分解性物質、例えば、TEOSやアルコール、アルデヒド等は800℃以上で酸化速度が速いため、装置の経済性およびNO<sub>x</sub>生成の防止を考慮すると反応部の温度は800～1000℃が好ましい。

【0009】本発明に使用される加熱酸化分解装置による処理は、1000℃以下では排ガス中のCOの酸化率は50%程度であるが、TEOSの酸化で生成するSiO<sub>2</sub>を水洗等で除去し、有機物をCO<sub>2</sub>と水に酸化分解することにより除去するので、後段の触媒処理装置でCO酸化、残留有機物酸化等を高速で処理できる。

【0010】該触媒は、酸化力があれば特に制限はないが、特にCO酸化力があるものが好ましい。該触媒として、例示すれば、Cu、Mn、Cu、Co、Cr、Ptの酸化物が好ましく、これらの一種または二種以上を含むことができる。また、これらの触媒の形態も任意であり、糸上、粉末状、他の材料、例えば、セルロース等との複合材料等が使用でき、通常、上記加熱酸化分解処理したガスの流入口と酸化処理したガスの流出口を設けた容器内に所望量、充填または装填して用いることができる。

【0011】該酸化物系触媒は、比較的低温で処理でき、特に効果的である。その場合、水分や残留する有機物の影響がなくなる150℃以上であればよい。また、触媒での酸化速度から加熱酸化分解処理されたガスの触媒装置におけるSV（流速）は20,000 l/h程度でも問題ないが、圧損を小さくするためには2000 l/hから10,000 l/hで処理するのが望ましい。

【0012】ここで、触媒に存在せしめられる酸素の供給は、加熱酸化分解に必要な酸素を反応部に供給し、加熱酸化分解に消費した残部を用いてもよいし、別途触媒に供給するようにしてもよい。

【0013】本発明におけるCVD排ガスとは、CVD装置からのCVD（化学的蒸着）法に使用されるプロセスガスのCVD処理済の排ガスを主とするものではあるが、場合により、CVD装置をクリーニングするめのガスを使用した後のクリーニング時の排ガスも包含できる。

【0014】本発明におけるCVD排ガスを与えるCVD原料、即ちプロセスガスとしては、公知のものが挙げられ、例示すれば、無機原料、例えば、モノシラン、ジシラン、ジクロロシラン等、有機原料、例えば、TEOS（テトラエトキシシラン）等があり、これらは1種以

上単独または組み合わせて用いられる。これらの排ガスには、これらの未反応物あるいはその誘導体、反応分解物、例えば、 $H_2$ 、 $CO$ 、 $C_2H_5OH$ 等のアルコール、 $CH_3CHO$ 等のアルデヒド、 $C_2H_4$ 等の炭化水素等の加熱酸化分解性物質が含まれ、加熱酸化分解することにより、主として、 $SiO_2$ 等の金属酸化物、 $H_2O$ と $CO_2$ になる。ここで言う加熱酸化分解とは、分解不能のものの単なる酸化、例えば、水素、金属等の単体の酸化等をも包含することは明らかである。

【0015】クリーニングガスとしては、 $NF_3$ 、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $SF_6$ 、 $ClF_3$ などが挙げられ、クリーニング排ガスは、クリーニングガスとCVD装置内物質（未排気のCVD処理済物質等）との反応物、例えば、 $SiF_4$ 、クリーニングガス誘導体等、およびクリーニングガスとクリーニングガスにより物理的にクリーニングしたCVD内物質等からなる。

【0016】本発明における加熱酸化分解処理の反応条件、排ガスの導入条件等は特に制限されるものではないが、少なくとも酸素の共存下に排ガスに含有される加熱酸化分解性物質が加熱酸化分解されればよい。従って、排ガスを加熱酸化分解装置に導入する時、同時に酸素が加熱酸化反応部に存在することが必要である。この酸素の存在方法は任意であるが、該酸素は通常排ガスと共に酸素含有ガス、例えば、空気等として導入することが好ましい。また、加熱酸化分解の条件を調整するために任意のガスを混在させることができる。例えば、窒素等の不活性ガス混在させ、該窒素ガスが排ガスを包みかつ酸素がこれらを包むような3層状態で加熱酸化分解装置の反応部に導入されることが好ましく、加熱酸化分解装置にこれらのガス導入部として同心状に管を3層構造にしたものを配備することが好ましい。

【0017】また、加熱酸化分解処理における加熱手段も任意であるが、好ましくは、上述のように電気的に温度制御可能なヒータ加熱方式が望ましく、通常反応部の壁内に設けることができる。また、反応部の温度は、 $800 \sim 1000^\circ C$ の範囲が好ましい。 $1000^\circ C$ 以上であると $N_2$ ガスの酸化で $NO_x$ が生成されるので、好ましくない。

【0018】本発明において、加熱酸化分解処理された排ガスはその組成に応じて、そのまま触媒処理装置に移行させるか、更に他の任意の処理を加えてから触媒処理装置に移行させることができる。

【0019】特に、本発明においては加熱酸化分解処理された排ガスを水と接触させること、即ち、水洗処理に供することが好ましく、これにより、該分解処理により生成した $SiO_2$ 等の金属酸化物微粒子の巻き込みによる除去、 $SiF_4$ 等の水溶性化合物等の可溶化による除去、処理ガスの冷却等を行うことができる。この水洗処理の方法は任意であるが、噴霧状に処理ガスと接触させることが好ましい。

【0020】この水洗処理されたガスを触媒処理したもの、環境に放出もしくは更に所望により他の任意の処理、例えば、公知の吸着処理等を施すことができ、任意の排気手段、例えば、排気管等を触媒処理装置に配備することができる。また、水洗排水は排水管等の排水手段により系外に排出されるが、この排水に更に処理を加えることができる。これらの水洗処理手段、排出管等は加熱酸化分解装置に設けることができる。

【0021】本発明における加熱酸化分解方式は高温下で排ガスを酸化分解するために短時間で処理ができるためにCVD排ガスが大量であっても除害効率が高く、また、加熱のための電気、空気、窒素、冷却用水（洗浄水を兼ねる）があれば効率よく処理できるので乾式吸着法よりランニングコストが低廉である。

【0022】本発明は、上記処理工程が一連のものとして連続的かつ自動的に行われるようにかつ所望処理条件を適宜選定できるように制御装置を具備することができる。この制御装置は、通常種々の検出装置、例えば、温度、圧力、水位等のセンサーと連絡され、常に安全でしかも最適処理が行えるように構成される。

【0023】

【作用】本発明において、加熱酸化分解装置にはCVDの排ガスと好ましくはスリーブ用の窒素、酸化用の空気が流入し、 $800^\circ C$ 以上に加熱されることにより、排ガス中の $TEOS$ や有機物が酸化されて $SiO_2$ 、 $H_2O$ 、 $CO_2$ になる。また、生成した $SiO_2$ は排気の冷却を兼ねた洗浄水で除去される。以上の作用により酸化率が低い $CO$ 以外は無害化される。

【0024】排気中の $CO$ 等は酸化触媒充填層等からなる触媒装置を通過することにより、 $CO_2$ 等に酸化されて無害になる。触媒は $Mn$ 、 $Cu$ 酸化物系のものであれば常温でも $CO$ の酸化力があるが、水分や有機物が共存すると活性の低下がはやいために加熱することが望ましく、触媒を $150^\circ C$ 程度に加熱するのは触媒装置と排気との熱交換を行えばよく、また、高SVで処理できるので触媒装置は非常にコンパクトであり、また、触媒の寿命が長い。

【0025】従って、処理に要するのは加熱用電力、水および触媒の交換費用であるが、吸着方式と比べてランニングコストは大幅に低減でき、完全処理ができる。

【0026】

【実施例】本発明の具体的実施例を図1に従って説明するが、本発明はこれにより限定されない。

【0027】図1は、本発明法に使用される処理装置の一例を示し、本発明のCVD排ガス処理装置1は、加熱酸化分解装置2と触媒反応槽3とから構成される。加熱酸化分解装置2は、CVD装置からのCVD排ガスを導入する排ガス流入管4、排ガス酸化を調整するための窒素を導入するための窒素流入管5および排ガス中の加熱酸化分解性物質を酸化するための酸素を供給するための

5

空気流入管6を同心状に構成した3層構造のガス導入部7と、ガス導入部から放出されるこれら混合ガス中の排ガスを加熱酸化分解するための熱源であるセラミックヒータ8を外壁に有すると共に熱電対9、10を配備した温度制御されている反応部11と、反応部11にて生成した加熱酸化分解生成物を含む処理ガスを冷却水12にて水洗処理するための水洗部13とF<sub>2</sub>、SiF<sub>4</sub>等の可溶性物質、SiO<sub>2</sub>等を含む排水を系外に排出する排水管14から構成される。

【0028】触媒反応槽3は、加熱酸化分解装置2の後段に設けられ供給管15を介して水洗処理された処理ガスが該触媒反応槽3に導入される。該触媒反応槽3は、導入されたCO等の酸化すべきガスを酸化処理する酸化触媒を充填したものであり、ここを通過させることにより排ガスを浄化かつ無害化することができ、これを配備された排気管16より、排出する。尚、17~19は排ガス、加熱酸化分解・水洗処理されたガス、触媒処理さ

6

れたガスの各サンプリング管A、B、Cである。

【0029】

【実験例】図1に示した排ガス処理装置を用いて処理試験を行った。TEOSをプロセスガスとしたCVD排ガスの処理結果を表1に示す。

【0030】排ガス量は40L(リットル)/分、加熱酸化分解装置の処理条件は反応温度900℃、N<sub>2</sub>10L/分、酸化用空気20L/分、冷却水4L/分とした。また、Cu、Mn系触媒を充填したカラムを触媒反応槽として、これを150℃に加熱して加熱酸化分解装置の流出ガスをSV5,000で処理した。

【0031】表1に示すように触媒は半年後でも十分な活性があった。この間の排ガス処理時間2~6時間/日であった。

【0032】

【表1】

単位: ppm

測定時	TEOS			C, H, OH			CH, CHO			CO		
	A	B	C	A	B	C	A	B	C	A	B	C
処理開始												
2週間後	690	<10	<10	1,700	<10	<10	3,100	130	<10	1,900	720	<5
	690	<10	<10	1,700	<10	<10	3,100	130	<10	1,900	740	<5
	690	<10	<10	1,800	<10	<10	3,200	150	<10	2,200	850	<5
1ヶ月後	820	<10	<10	1,800	<10	<10	3,300	180	<10	1,100	340	<5
	890	<10	<10	2,000	<10	<10	3,600	170	<10	1,100	360	<5
	1,100	<10	<10	2,300	<10	<10	3,600	170	<10	3,000	1,200	<5
3ヶ月後	1,400	<10	<10	1,300	<10	<10	2,400	100	<10	4,500	1,700	<5
	1,500	<10	<10	1,700	<10	<10	3,500	140	<10	4,500	1,800	<5
	1,600	<10	<10	1,500	<10	<10	3,400	140	<10	4,000	1,700	<5
6ヶ月後	1,300	<10	<10	1,500	<10	<10	3,200	130	<10	2,100	850	<5
	1,000	<10	<10	850	<10	<10	3,200	140	<10	2,200	900	<5
	1,500	<10	<10	2,000	<10	<10	4,100	210	<10	2,100	900	<5

## 【0033】

【発明の効果】加熱酸化分解装置とコンパクトな触媒反応槽との組合せでTEOS系CVD排ガスの有害成分を完全に除去でき、有害なNO<sub>x</sub>が生成しない。また、半年から1年に1回触媒を交換する他は電気、水、窒素、

空気を要するだけなのでメンテナンスが容易で吸着法と比較して処理費が安価である。

【0034】1000℃以下での酸化処理では有機物が若干残留するが酸化触媒処理で残留した有機物が酸化されて完全に除去される効果もある。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明は方法が適用されるNF、排ガス処理装置を説明するための図である。

## 【符号の説明】

1 CVD排ガス処理装置

2 加熱酸化分解装置

3 触媒反応槽

4 排ガス流入管

5 窒素流入管

40 6 空気流入管

7 ガス導入部

8 セラミックヒータ

9 熱電対

10 熱電対

12 冷却水

13 水洗部

14 排水管

15 供給管

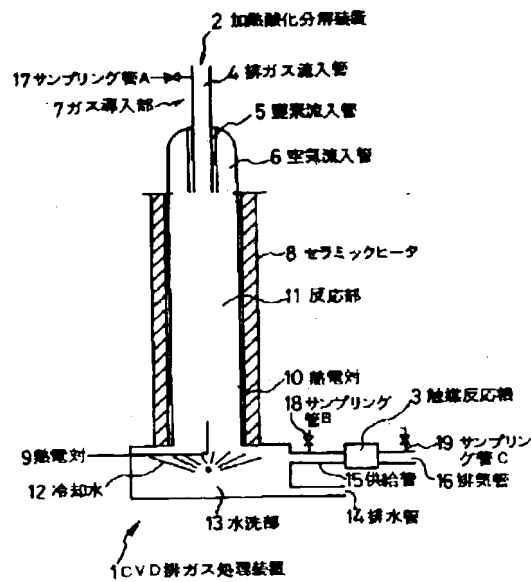
16 排気管

50 17 サンプリング管A

18 サンプリング管B

19 サンプリング管C

【図1】



(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-123331

(43) 公開日 平成11年(1999) 5月11日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 23/652

B 0 1 J 23/64

1 0 3 A

B 0 1 D 53/94

27/049

Z A B A

B 0 1 J 27/049

Z A B

29/068

A

29/068

F 0 1 N 3/10

A

F 0 1 N 3/10

B 0 1 D 53/36

1 0 2 B

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-319634

(71) 出願人 000003997

日産自動車株式会社

(22) 出願日 平成9年(1997)11月20日

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地

(31) 優先権主張番号 特願平9-226274

(72) 発明者 小野寺 仁

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(32) 優先日 平9(1997)8月22日

(72) 発明者 菅 克雄

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(72) 発明者 伊藤 淳二

神奈川県横浜市神奈川区宝町2番地 日産自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 杉村 暁秀 (外8名)

(54) 【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 三元触媒としての機能を十分に発現することができる排気ガス浄化用触媒及び該触媒のNO<sub>x</sub>浄化作用が有効に発現できる排気ガス浄化用触媒の使用方法を提供する。

【解決手段】 排気ガス浄化用触媒は、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物を含み、更に排気流れに対して前段に配置され、後段に白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムからなる群より選ばれる少なくとも一種を含む触媒を配置される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持された、タングステン及びジルコニウムから成る複合化した金属酸化物を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持された、タングステン、ジルコニウム及び硫黄から成る複合化した金属酸化物を含むことを特徴とする排気ガス浄化用触媒。

【請求項3】 更に、多孔質無機酸化物を含むことを特徴とする請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項4】 前記多孔質無機酸化物が、アルミナ、シリカ、セリア、ジルコニア及びゼオライトから成る群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする請求項3記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項5】 前記金属酸化物と、多孔質無機酸化物との含有量の比は、重量比で1/0.2～5.0であることを特徴とする請求項3又は4記載の排気ガス浄化用触媒。

【請求項6】 請求項1～5いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、ディーゼルエンジン車に使用することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の使用法。

【請求項7】 請求項1～5いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、空燃比がストイキオメトリと、1.5～5.0の範囲とを繰り返すリーンバーンエンジン車に使用することを特徴とする排気ガス浄化用触媒の使用法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は自動車（ガソリン、ディーゼル）、ボイラー等の内燃機関から排出される排気ガス中の炭化水素（HC）、一般化炭素（CO）及び窒素酸化物（NO<sub>x</sub>）を浄化する排気ガス浄化用触媒及びその使用方法に関し、特に酸素過剰雰囲気下でのNO<sub>x</sub>浄化性能に優れる排気ガス浄化用触媒およびその使用方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、石油資源の枯渇化、地球温暖化問題から低燃費自動車の実現が期待されており、特にガソリン自動車においては希薄燃焼自動車の開発が望まれている。希薄燃焼自動車は、希薄燃焼走行時に、排気ガス雰囲気（理論空燃比状態に比べて酸素過剰雰囲気（以下、「リーン雰囲気」と称す）となる。このリーン雰囲気において、従来の三元触媒を用いた場合には、過剰な酸素の影響によりNO<sub>x</sub>浄化作用が不十分となる問題が生じていた。このため、リーン雰囲気下でもNO<sub>x</sub>を浄化できる触媒の開発が期待されていた。

【0003】従来より、リーン雰囲気下におけるNO<sub>x</sub>

浄化性能を向上させる触媒は種々提案されており、例えば銅等の遷移金属をゼオライトについて多く報告されている（米国特許第4297328号等）。

【0004】しかし、このような従来の触媒は、排気ガス中の水分がNO<sub>x</sub>浄化反応を阻害したり、あるいは熱による構造変化がおり、その結果著しく排気ガスの浄化性能を劣化させるという問題が生じていた。

【0005】かかる問題に鑑みて、遷移金属と卑金属をゼオライトに含有させた触媒が開示されている（特開平6-198188号等）。

【0006】しかし、上記従来の遷移金属と卑金属をゼオライトに含有させた触媒でも、リーン雰囲気下におけるNO<sub>x</sub>浄化性能、特に耐久性に対する性能は未だ不十分なものであり、満足できるものは得られていないのが現状であった。

## 【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、請求項1～5記載の発明の目的は、従来の触媒では十分な活性を示すことができなかったリーン雰囲気下におけるNO<sub>x</sub>浄化性能を向上させることができ、かつ三元触媒としての機能を十分に発現することができる排気ガス浄化用触媒を提供するにある。

【0008】また、請求項6及び7記載の発明の目的は、本発明の排気ガス浄化用触媒のそのNO<sub>x</sub>浄化作用が特に有効に発現できる排気ガス浄化用触媒の使用法を提供するにある。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の排気ガス浄化用触媒は、白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持された、タングステン及びジルコニウムから成る複合化した金属酸化物を含むことを特徴とする。

【0010】請求項2記載の排気ガス浄化用触媒は、白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持された、タングステン、ジルコニウム及び硫黄から成る複合化した金属酸化物を含むことを特徴とする。

【0011】請求項3記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項1又は2記載の排気ガス浄化用触媒に、更に多孔質無機酸化物を含むことを特徴とする。

【0012】請求項4記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項3記載の排気ガス浄化用触媒において、前記多孔質無機酸化物が、アルミナ、シリカ、セリア、ジルコニア及びゼオライトから成る群より選ばれる少なくとも1種であることを特徴とする。

【0013】請求項5記載の排気ガス浄化用触媒は、請求項3又は4記載の排気ガス浄化用触媒において、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウ

10

20

30

40

50



ム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物と、多孔質無機酸化物との含有量の比が、重量比で1/0.2~50であることを特徴とする。

【0014】請求項6記載の排気ガス浄化用触媒の使用方法は、請求項1~5いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、ディーゼルエンジン車に使用することを特徴とする。

【0015】請求項7記載の排気ガス浄化用触媒の使用方法は、請求項1~5いずれかの項記載の排気ガス浄化用触媒を、空燃比がストイキオメトリと、15~50の範囲とを繰り返すリーンバーンエンジン車に使用することを特徴とする。

【0016】

【発明の実施の形態】本発明の排気ガス浄化用触媒においては、白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種を、タングステン及びジルコニウムから成る複合酸化物担体、又はタングステン、ジルコニウム及び硫黄から成る複合酸化物担体に担持する。

【0017】前記貴金属の含有量は、NO<sub>x</sub>吸収能と三元触媒性能が十分に得られれば特に限定されないが、0.1gより少ないと十分な三元性能が得られず、10gより多く使用しても有意な特性向上はみられない点から、本発明の排気ガス浄化用触媒1Lあたり0.1~10gが好ましい。

【0018】上記貴金属を担持するための基材には、タングステン及びジルコニウムから成る金属酸化物である複合酸化物、又はタングステン、ジルコニウム及び硫黄から成る複合酸化物が用いられる。

【0019】上記複合酸化物の製造方法はWとZr、又はWとZrとSが複合化される方法であれば特に限定されない。例えば、非晶質のZrO<sub>2</sub>にW化合物、又はW化合物とS化合物を含浸させて、空气中800~1000℃で焼成する方法がある。これにより調製された金属酸化物は、強い固体酸性を示し、W、又はWとSがZrO<sub>2</sub>の表面に非常に良く分散されている。

【0020】この際のW化合物としては、水酸性W化合物であれば特に限定されない。例えばメタタングステン酸アンモニウムがある。

【0021】またS化合物としては水溶性S化合物であれば特に限定されない。例えば、硫酸アンモニウムがある。

【0022】上記W及びZrO<sub>2</sub>からなる化合物のXRDスペクトルでは2θ=22~24にWO<sub>3</sub>のピークが認められず、WとZrO<sub>2</sub>が複合酸化物として存在することがわかる。また上記WとSとZrO<sub>2</sub>からなる化合物のXRDスペクトルでは2θ=22~24°にWO<sub>3</sub>のピークが認められず、また硫酸アンモニウムの回折ピ

ークが認められないので、WとZrO<sub>2</sub>、SとZrO<sub>2</sub>が複合酸化物として存在することがわかる。

【0023】このような金属複合酸化物にPt、Pd、Rh、Irのような貴金属を担持した場合、貴金属と金属酸化物の相互作用により貴金属の炭化水素の酸化作用が適度に緩和され、部分酸化した炭化水素が生じる。この部分酸化した炭化水素を還元材として用いることにより酸素雰囲気下での窒素酸化物の還元性能が向上する。

【0024】本発明の排気ガス浄化用触媒中に含まれるW及びZrから成る複合酸化物、又はW、S及びZrから成る複合酸化物を含有する担体の量は、NO<sub>x</sub>浄化性能が十分に得られる限り特に制限はないが、触媒1L当たり10~200gであることが該複合酸化物の作用を十分に発揮する点から好ましい。

【0025】更に、本発明の排気ガス浄化用触媒は、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物と、多孔質無機酸化物とを含むことが好ましい。

【0026】当該前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物は熱により粒凝集し、これが熱耐久後の浄化性能劣化の原因となるが、多孔質無機酸化物と共存させることで該担体同士の接触が粗となり、該前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物の粒成長が抑えられ、触媒の耐熱性が向上し、触媒の劣化を抑制でき、耐久後に於けるリーン雰囲気下のNO<sub>x</sub>吸収浄化性能を高めることができる。

【0027】前記多孔質無機酸化物は、アルミナ、シリカ、ジルコニア、ゼオライトからなる群より選ばれた少なくとも一種であることが好ましく、特に、活性アルミナが好ましい。このような材料は熱耐久後においても比表面積などの幾何学変化が少なく、リーン雰囲気下のNO<sub>x</sub>吸収浄化性能を発現させるのに好適である。かかる多孔質無機酸化物の使用量は触媒1L当たり50~300gであることが該複合酸化物の作用を十分に発揮する点から好ましい。

【0028】また耐熱比表面積を高める目的で、これに希土類元素やジルコニウムなどを添加してもよい。

【0029】また、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物と、多孔質無機酸化物との含有量の比は、重量比で1:0.2~50であることが好ましい。上記数値がこれ1:0.2よりも少ないと触媒の耐熱性が悪化し、所望する還元性能が得られず、また1:50を超えて添加しても有為な増量効果が得られない。

【0030】また本発明の排気ガス浄化用触媒は、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物を含む触媒を排気流れに対して前段に配置し、後段に白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種を含む触媒を配置することができる。

【0031】リーン雰囲気下での炭化水素は前段の触媒で完全酸化されたものと、部分酸化されたものとが混在し、この部分酸化された炭化水素を後段の触媒にて完全酸化することにより、優れた排気ガス浄化性能が得られる。

【0032】後段に配置する触媒は、通常の三元触媒であれば良く、例えば貴金属を含有するものが用いられる。

【0033】かかる貴金属としては、白金、ロジウム、パラジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が用いられる。例えばPtとRh、PdとIr、Pdのみ等の種々の組み合わせが可能である。触媒中の前記貴金属の含有量は、NO<sub>x</sub>吸収能とストイキ時の三元触媒能性能が十分得られれば特に限定されないが、0.1gより少ないと十分な三元性能がえられず、10gより多く使用しても有意な特性向上はみられない点から触媒1Lあたり0.1~10gが好ましい。

【0034】貴金属を担持するための基材には貴金属の分散性、特に耐久後の貴金属の分散性を確保するため、比表面積の大きい耐熱性無機材料が適し、特に活性アルミナが好ましい。耐熱比表面積を高めるためにセリウム、ランタン等の希土類元素やジルコニア、鉄族遷移金属、アルカリ土類金属等を添加した活性アルミナを使用しても良い。活性アルミナの使用量は触媒1L当たり、50gより少ないと十分な貴金属の分散性が得られず、300gより多く使用すると性能低下がみられる点から50~300gであることが好ましい。

【0035】触媒調製用貴金属原料化合物としては、硝酸塩、炭酸塩、アンモニウム塩、酢酸塩、ハロゲン化

物、酸化物等を組み合わせて使用することができるが、特に水溶性の塩を使用することが触媒性能を向上させる観点から好ましい。調製法としては特殊な方法に限定されず、成分の著しい偏在を伴わない限り、公知の蒸発乾燥法、沈殿法、含浸法等の種々の方法を用いることができる。

【0036】例えば、アルミナに、貴金属成分を含む触媒原料の水溶性又は分散液を含浸する。次いで、水を除去して乾燥させ、残留物を300℃~600℃の温度で空气中及び/又は空気流通下で熱処理すると、貴金属担持アルミナが得られる。

【0037】上記前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムと硫黄とから成る金属酸化物を含む触媒を排気ガス流れに対して前段に、また白金、パラジウム、ロジウムから成る群より選ばれた少なくとも一種を含む触媒を排気ガス流れに対して後段に配置することが重要であり、かかる配置方法としては、例えば1個の触媒コンバータ内に2種の触媒を装着して配置する方法や、前記2種の触媒を別々のコンバータに入れて設置する方法等の公知の方法を用いることができる。触媒の設置位置は特に限定されず、例えばマニホールド直下位置や床下位置等があげられる。この触媒系の前段、後段それぞれ1個ずつの触媒で浄化性能が十分でない場合には、さらに前段、後段の何れかあるいは両方を複数個としたり、多種触媒を追加しても良い。

【0038】上記本発明の排気ガス浄化用触媒は、特にディーゼルエンジン車の排気ガスを浄化するのに使用することができる。ディーゼルエンジンの排気中にはHCが存在するため、HCの存在下でリーン域のNO<sub>x</sub>が浄化できる本発明の触媒はその機能を十分に発揮できることとなる。

【0039】また上記本発明の排気ガス浄化用触媒は、特に、空燃比がストイキオメトリーと、15~50の範囲とを繰り返し変動するリーンバーンエンジン車の排気ガスを浄化するのに使用することができる。このような方法で使用すると、リーン域のNO<sub>x</sub>浄化がさらに効率良く行なえる。これは本発明の排気ガス浄化用触媒は、一旦ストイキガスにさらされるとリーン雰囲気下におけるNO<sub>x</sub>浄化性能がさらに向上する性質を持つことによる。

【0040】このようにして得られた本発明に用いる、前記白金、パラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウムとから成る金属酸化物、又はパラジウム、ロジウム及びイリジウムから成る群より選ばれる少なくとも1種が担持されたタングステンとジルコニウ

ムと硫黄とから成る金属酸化物と、貴金属含有担体を各々粉碎してスラリーとし、各々触媒担体にコートして、400～900℃の温度で焼成することにより、本発明の排ガス浄化用触媒を得ることができる。

【0041】触媒担体としては、公知の触媒担体の中から適宜選択して使用することができ、例えば耐火性材料からなるモノリス構造を有するハニカム担体やメタル担体等が上げられる。この触媒担体の形状は、特に制限されないが、通常はハニカム形状で使用するが好ましく、このハニカム材料としては、一般に例えばセラミックス等のコーゼライト質のものが多く用いられるが、フェライト系ステンレス等の金属材料からなるハニカムを用いることも可能であり、更には触媒粉末そのものをハニカム形状に成形しても良い。触媒の形状をハニカム状とすることにより、触媒と排気ガスの触媒面積が大きくなり、圧力損失も抑えられるため自動車用等として用いる場合に極めて有利である。

#### 【0042】

【実施例】以下、本発明を次の実施例及び比較例により説明する。

#### 実施例1

ZrOCl<sub>2</sub>をNH<sub>3</sub>水で加水分解して得たZrO<sub>2</sub>ゲルにメタタングステン酸アンモニウムを含浸し、空気中800℃で焼成し、W及びZrO<sub>2</sub>からなる複合酸化物を得た。

【0043】W-ZrO<sub>2</sub>粉末にPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液を含浸し、150℃で乾燥後、400℃で2時間焼成し、Pd担持W-ZrO<sub>2</sub>粉末を得た。得られたPd担持W-ZrO<sub>2</sub>粉末中のPdは3.0重量%であった。

【0044】得られたPd/W-ZrO<sub>2</sub>触媒と活性アルミナとを重量比で1:1となるようにして、ペーマイトアルミナ30gと水とともにボールミルポットに投入して混合した後、8時間粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体(0.1L、400セル)に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400℃で2時間焼成して、コート層重量150g/Lの本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0045】実施例2

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0046】実施例3

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をIrCl<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例1と同様にして本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0047】実施例4

実施例1で得られたPd/W-ZrO<sub>2</sub>触媒とSiO<sub>2</sub>とを重量比で1:1となるようにして、ペーマイトアルミナ30gと水とともにボールミルポットに投入し、8

時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体(1.0L、400セル)に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400℃で2時間焼成して、コート層重量150g/Lの本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0048】実施例5

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例4と同様にして、本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

#### 10 【0049】実施例6

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をIrCl<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例4と同様にして、本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0050】実施例7

Pd/W-ZrO<sub>2</sub>触媒と活性アルミナとの重量比を1:10とした以外は実施例1と同様にして、本発明の排ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0051】実施例8

20 ZrOCl<sub>2</sub>をNH<sub>3</sub>水で加水分解して得たZrO<sub>2</sub>ゲルに、メタタングステン酸アンモニウムと、硫酸アンモニウムを溶解した水溶液を含浸し、空気中800℃で焼成した。このようにしてW及びSとZrO<sub>2</sub>からなる複合酸化物を得た。

【0052】W-S-ZrO<sub>2</sub>粉末にPd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液を含浸し、150℃で乾燥後、400℃で2時間焼成し、Pd担持W-S-ZrO<sub>2</sub>粉末を得た。得られたPd担持W-S-ZrO<sub>2</sub>粉末中のPdは3.0重量%であった。

30 【0053】得られたPd/W-S-ZrO<sub>2</sub>触媒と活性アルミナとを重量比で1:1となるようにして、ペーマイトアルミナ30gと水とともにボールミルポットに投入して混合した後、8時間粉碎してスラリー液を得た。このスラリー液をコーゼライトのモノリス担体(0.1L、400セル)に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400℃で2時間焼成して、コート層重量150g/Lの本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0054】実施例9

40 Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例8と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0055】実施例10

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をIrCl<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例8と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

#### 【0056】実施例11

50 実施例8で得られたPd/W-S-ZrO<sub>2</sub>触媒とSiO<sub>2</sub>とを重量比で1:1となるようにして、ペーマイトアルミナ30gと水とともにボールミルポットに投入し、8時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリー

液をコーゼライト質モノリス担体（1.0L、400セル）に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400℃で2時間焼成して、コート量重量150g/Lの本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0057】実施例1.2

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例1.1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0058】実施例1.3

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をIrCl<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例1.1と同様にして、本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0059】実施例1.4

Pd/W-S-ZrO<sub>2</sub>触媒と活性アルミナの重量比を1:1.0とした以外は、実施例8と同様にして本発明の排気ガス浄化用触媒を得た。

【0060】比較例1

W-ZrO<sub>2</sub>の代わりに活性アルミナを用いる以外は、実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0061】比較例2

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例1と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

【0062】比較例3

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をIrCl<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0063】比較例4

実施例1で得られたPd/W-ZrO<sub>2</sub>触媒とSiO<sub>2</sub>とを重量比で1:6.0となるようにして、ペーマイトア \*

\*ルミナ30gと水とともにボールミルポットに投入し、8時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.0L、400セル）に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400℃で2時間焼成して、コート量重量150g/Lの排気ガス浄化用触媒を得た。

【0064】比較例5

W-S-ZrO<sub>2</sub>の代わりに活性アルミナを用いる以外は、実施例8と同様にして排気ガス浄化用触媒を得た。

10 【0065】比較例6

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をRh(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例1.1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0066】比較例7

Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>水溶液をIrCl<sub>3</sub>水溶液とした以外は、実施例1.1と同様にして、排気ガス浄化用触媒を得た。

【0067】比較例8

実施例8で得られたPd/W-S-ZrO<sub>2</sub>触媒とSiO<sub>2</sub>を重量比で1:6.0となるようにして、ペーマイトアルミナ30gと水とともにボールミルポットに投入し、8時間混合粉碎してスラリーを得た。このスラリー液をコーゼライト質モノリス担体（1.0L、400セル）に塗布し、空気流にてセル内の余剰のスラリーを取り除いて乾燥した後、400℃で2時間乾燥して、コート量重量150g/Lの排気ガス浄化用触媒を得た。

【0068】表1に上記実施例1~1.4及び比較例1~8の排気ガス浄化用触媒の組成を示す。

【0069】

【表1】

	担持 貴金属	担持金属 酸化物	貴金属 担持量 (重量%)	多孔質無機 酸化物	貴金属担持金属酸化物 : 多孔質無機酸化物 (重量比)	W/C 量 (g/L)	貴金属 担持量 (g/L)
実施例 1	Pd	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例 2	Rh	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例 3	Ir	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例 4	Pd	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	SiO <sub>2</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例 5	Rh	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	SiO <sub>2</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例 6	Ir	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	SiO <sub>2</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例 7	Pd	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	0.21
実施例 8	Pd	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例 9	Rh	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例 10	Ir	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例 11	Pd	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	SiO <sub>2</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例 12	Rh	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	SiO <sub>2</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例 13	Ir	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	SiO <sub>2</sub>	1 : 1	150	2.1
実施例 14	Pd	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 10	150	0.21
比較例 1	Pd	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
比較例 2	Rh	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
比較例 3	Ir	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
比較例 4	Pd	W-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 60	150	0.04
比較例 5	Pd	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
比較例 6	Rh	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
比較例 7	Ir	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 1	150	2.1
比較例 8	Pd	W-S-ZrO <sub>2</sub>	1.42	活性Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1 : 60	150	0.04

## 【0070】試験例

前記実施例 1～14 及び比較例 1～8 で得られた排気ガス浄化用触媒について、以下の条件で初期の触媒活性評価を行った。活性評価には、実際のエンジンをを用いた台上評価を行った。

## 【0071】(台上評価条件)

ガソリン燃料を用いたリーンバーンエンジン 2.0 L

A/F=14.6～5.0

エンジン回転数 2400 回転

排ガス流量 85 m<sup>3</sup>/時

## \* 【0072】評価方法

触媒活性評価は、排気量 2000 cc のガソリンエンジンの排気系に各触媒を装着し、A/F=14.6 (ストイキ状態) で 60 秒間、その後 A/F=2.2 (リーン雰囲気) で 60 秒間、次いで A/F=5.0 (リーン雰囲気) で 60 秒の運転を 1 サイクル行ない、触媒入口温度は 350℃ として、各々平均転化率を測定した。転化率は以下の式により決定した。

40 【0073】

\* 【数 1】

$$\text{触媒転化率(\%)} = ((\text{触媒入口 NO}_x \text{濃度} - \text{触媒出口 NO}_x \text{濃度}) / \text{触媒入口 NO}_x \text{濃度}) \times 100$$

【0074】触媒活性評価結果を表 2 に示す。比較例に

比べて実施例は、触媒活性が高く、後述する本発明の効果を確認することができた。

※ 【0075】

【表 2】

※

## 台上評価

触 媒	貴金属	NO <sub>x</sub> 転化率 (%)		
		(ストイキ A/F=14.6)	リッチ(A/F=22)	リーン(A/F=50)
実施例 1	Pd	98	23	22
実施例 2	Rh	98	35	33
実施例 3	Ir	97	28	21
実施例 4	Pd	96	22	23
実施例 5	Rh	96	31	32
実施例 6	Ir	97	20	20
実施例 7	Pd	92	18	17
実施例 8	Pd	98	25	24
実施例 9	Rh	97	40	36
実施例 10	Ir	98	33	30
実施例 11	Pd	96	28	22
実施例 12	Rh	98	35	31
実施例 13	Ir	95	24	22
実施例 14	Pd	93	22	19
比較例 1	Pd	98	12	13
比較例 2	Rh	98	14	12
比較例 3	Ir	98	14	13
比較例 4	Pd	76	5	4
比較例 5	Pd	98	12	13
比較例 6	Rh	98	14	12
比較例 7	Ir	98	14	13
比較例 8	Pd	76	5	4

【0076】また、実施例2と比較例2で得られた排気ガス浄化用触媒に関して、触媒入口温度とNO<sub>x</sub>転化率との関係を図1に示す。

【0077】

【発明の効果】請求項1～5記載記載の排気ガス浄化用触媒は、従来の触媒では十分な活性を示さなかったリーン雰囲気下におけるNO<sub>x</sub>浄化性能を向上させ、かつ三元触媒としての機能を十分に発現することができ、更に熱耐久後においても優れたNO<sub>x</sub>浄化性能を示すことが \*

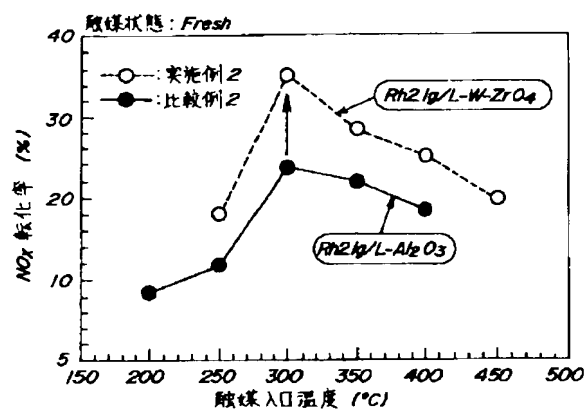
\* できる。

【0078】請求項6～7記載の排気ガス浄化用触媒の使用方法は、上記本発明の排気ガス浄化用触媒のリーン雰囲気下におけるNO<sub>x</sub>浄化作用を、特に効率良く発現させることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】触媒入口温度とNO<sub>x</sub>転化率との関係を示す線図である。

【図1】



フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 D 53/36

1 0 4 A

⑩ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—92022

⑬ Int. Cl. <sup>3</sup>	識別記号	庁内整理番号
B 01 J 23/50		7624—4G
A 24 D 3/16		6543—4B
B 01 D 53/36	1 0 4	7404—4D
B 01 J 23/14		7624—4G
23/56		7624—4G
23/64	1 0 4	7624—4G
23/89		6674—4G
C 01 B 31/20		7310—4G

⑭ 公開 昭和59年(1984)5月28日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑮ 酸化触媒

⑯ 特 願 昭58—193557  
⑰ 出 願 昭58(1983)10月18日  
優先権主張 ⑱ 1982年10月18日 ⑲ イギリス  
(GB) ⑳ 8229655  
㉑ 発 明 者 アンドリュウ・ホルト  
イギリス国ミドルセックス・イ  
ーエヌ1エンフィールド・ブリ

シユ・ヒル・パーク・ロインタ  
ー・ロード3  
㉒ 出 願 人 ユニバーサル・マシー・プロダ  
クツ・リミテイド  
イギリス国ロンドン・イーシー  
1エヌ8イーイー・ハットン・  
ガーデン43  
㉓ 代 理 人 弁理士 青木朗 外4名  
最終頁に続く

明細書の略号(内容に変更なし)  
明 細 書

1. 発明の名称

酸化触媒

2. 特許請求の範囲

1. 酸素の存在下に一酸化炭素を二酸化炭素に酸化するための触媒であって、白金、ルテニウム、ロジウム及びイリジウムの金属と、及び銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、銀、ランタン、セリウム、プラセオジウム及びネオジウムから選ばれた少なくとも1種の金属を含む触媒。

2. 実質的に塩素を含まない材料から得られる特許請求の範囲第1項記載の触媒。

3. 酸化第二錫の担体上に担持された、0.5～5重量%のパラジウム、0.5～5重量%の白金及び0.1～2.5重量%のニッケル又はマンガンを含む特許請求の範囲第1項又は第2項記載の触媒。

4. 酸化第二錫の担体上に担持された0.5～2.5重量%の白金、0.5～2.5重量%のパラジウム及び0.1～5重量%のニッケル又はマンガンを含む特許請求の範囲第3項記載の触媒。

5. 酸化第二錫の担体が粉末状、粒子状又は前記粉末又は前記粒子から得られる自己支持性物体状にある特許請求の範囲第3項又は第4項記載の触媒。

6. 自己支持された酸化第二錫体上及び、内部に堆積された2重量%のパラジウム、2重量%の白金及び0.5重量%のニッケルを含む特許請求の範囲第3項、第4項又は第5項記載の触媒。

7. 9.6重量%の酸化第二錫、0.5重量%のマンガン、2.0重量%のパラジウム及び1.5重量%の白金を含む特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の触媒。

8. 9.6.3重量%の酸化第二錫、0.5重量%のマンガン、2.0重量%のパラジウム及び1.2重量%の白金を含む特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の触媒。

3. 発明の詳細な説明

この発明は一酸化炭素と酸素との結合を、二酸化炭素を生成するために、触媒するのに適する酸化触媒に関する。この発明は特に周囲温度又は周



周囲温度以下の温度で作用するような触媒に関する。

周囲温度又は周囲温度以下の温度で作用するような、上記したタイプの酸化触媒は、一酸化炭素が生成され、排気することが長時間に亘り不可能であるような所定の限られた空間、例えば、原子力潜水艇、潜水装置の近くで操作される排気系、及び煙草の燃焼により生成される一酸化炭素を無害にするために煙草内において、二酸化炭素ガスレーザー中で一酸化炭素と酸素とを結合させるのに用いられる。高温で作用するような、前述したタイプの酸化触媒は、ガソリン又はディーゼル駆動の内燃機関からの排気ガス中の一酸化炭素の酸化に用いられる。

二酸化炭素ガスレーザーにおいては、レーザー発光は、典型的には、二酸化炭素、窒素及びヘリウムの2:1:2の容積比における混合物を含むガス充填室内での放電により開始される。悪いことには、ガス中での放電は、二酸化炭素の一部を一酸化炭素及び酸素に分離させ、この分離生成物が除去されない限り、例えば、ガス中に放電を与

えるために用いられる電極間のアーク放電のために、レーザーからの収束の損失を与える。TEA (transversely excited atmospheric pressure) レーザーを含む横方向に励起されたレーザー(すなわち、電極がレーザー軸の横方向の励起を与えるように置かれている)においては、分離生成物すなわち一酸化炭素及び酸素は放電を偏在されたアークに分割され易く、これも又収束の損失につながる。いずれの場合においても、放電の減少は究極的には、減少の原因である分離生成物の除去のための手段がとられない限り、装置の欠陥につながる。

いわゆる「フローイングガス」タイプのレーザーにおいては、これらの分離生成物は全体として脱し去られ、二酸化炭素で置き換えられる。しかしシールされた二酸化炭素レーザーにおいては、そのようなレーザーがピーク効率において又はその近くで作用すべき場合には、最初の場所で二酸化炭素の分離を防止するか、又は他の場所で一酸化炭素及び酸素の生成と同時に又それらの生成の面

積に、一酸化炭素及び酸素の再結合を行わせるための手段をとらなければならない。

二酸化炭素レーザー中における一酸化炭素及び酸素の接触再結合を行わせるために、電気的に加熱された白金膜が用いられており、ある程度の成功を取っている。この方法は、しかしながら、白金膜が約1000°Cまで加熱されなければならない、その結果レーザーの電力消費を増加させるという欠点を有する。このことは、特に可搬式のレーザー装置においては極めて望ましくなく、発生する熱はある場合にはレーザー室のひずみを与える。

又、レーザー中の一酸化炭素及び酸素を、アルミナ又はシリカの多孔質体中に含まれていてもよい、酸化第二銅担持パラジウム又は白金触媒を用いて結合させることが提案されている。

又、他の分野においてではあるが、特に自動車の排気系において、酸化第二銅と少なくとも1種の金属、白金、パラジウム、ロジウム、イリジウム及びルテリウムとを含む触媒を用いて一酸化炭素を酸化することが提案されている。このような触

媒は又シリカ及びセラミック繊維を含んでいてもよい。

我々は、今や、前述したタイプの、ある種の酸化第二銅担持白金触媒の、一酸化炭素と酸素との結合を促進する活性が、1種又はそれ以上の金属、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、銀、ランタン、セリウム、プラセオジム及びネオジムの添加により、又触媒の製造における実質的に塩素を含まない材料の使用により極めて明瞭に増強されこれらの触媒の使用における失活の傾向が極めて明瞭に減少されるということを見出したのである。

本発明によれば、従って、酸素の存在における一酸化炭素の二酸化炭素への酸化を触媒するのに適する触媒が提供されるのであって、この触媒は酸化第二銅、パラジウム、1種又はそれ以上の金属、白金、ルテニウム、ロジウム及びイリジウム、及び1種又はそれ以上の金属、銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、銀、ランタン、セリウム、プラセオジム及びネオジムを含んでなる。

これらの触媒が製造される材料は好ましくは実質的に塩素を含まないものである。

更に、酸化第二錫は、粉末状又は粒子状又は粉末又は粒子から生成される自己支持性の物体の形であってよい。

本発明に係る触媒は粉末化された酸化第二錫そのまま又は酸化第二錫粒子又は正円形シリンドラの如き自己支持体に形成された粉末状酸化第二錫上に置かれた、0.5～5重量%のパラジウム、0.5～5重量%の白金及び0.1～2.5重量%のニッケル又はマンガンを含んでいてもよい。

本発明に係る好ましい触媒は、酸化第二錫から成る自己支持性の正円形の円筒体上及びその内部に堆積された、0.5～2.5重量%の白金、0.5～2.5重量%のパラジウム及び0.1～5重量%のニッケル又はマンガンを含む。本発明に係る触媒に用いられるニッケル又はマンガンの量はそれぞれ0.25～0.75及び0.1～0.5重量%の範囲内であってよい。

本発明に係る触媒を製造するための好ましい方

法及びこの方法で製造された触媒に対して実施された活性度試験を下記に記述する。

触媒は、2重量%ずつのパラジウム及び白金及び0.5重量%のニッケルを含み、これらは、直径約2mm、長さ8mmの酸化第二錫の正円形円筒体の上及び内部に堆積されていた。これらの酸化第二錫シリンドラはまず下記のようにして形成された。

市販の実質的に塩素を含まない酸化第二錫 $[SnO_2 \cdot xH_2O]$ を、十分な20容量%の硝酸をミキサー中で混合して生パン様のコンシステンシーを有する材料を得た。次にこれを紙のステンレス鋼プレート内の直径2mmの孔列を介して押し出し、各孔からの筒状の押し出し物を長さが約8mmになった点で切り取った。得られた押し出し物を回収し、次いで空気中40℃で18時間乾燥した。次に押し出し物の温度を実質的に均一な速度で2時間で300℃に上げ、次にこの温度を6時間保持して押し出し物を空気中で焼成した。

得られた焼成押し出し物を、回転蒸発器中で硝酸ニッケル六水塩 $[Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O]$ の水溶液で処理

して0.5重量%のニッケルで含浸した。このようにして含浸された押し出し物を、次に、空気中100℃で4時間乾燥し、次に温度を実質的に一定の速度で2時間で300℃に上げ、そしてこの温度に8時間保持して押し出し物を空気中で焼成した。

次に、得られた焼成ニッケル含有押し出し物を、追加の含浸、乾燥及び加熱工程に付した。これらの工程は、押し出し物を水酸化テトラアンミン第二白金 $[Pt(NH_3)_4(OH)_2]$ 及び硝酸テトラアンミン第二パラジウム $[Pd(NH_3)_4(NO_3)_2]$ の水溶液を用いて約2重量%ずつの白金及びパラジウムで含浸したことを除いては上記と同じであった。

この段階で、ニッケル、パラジウム及び白金で含浸された押し出し物は酸化した状態にあり、次いでこれらは還元された。還元は、ペレットをヒドロジン水和物 $[Ni_2Ni_2H_2O]$ の10容量%溶液中に浸出し、これらを20～30分間この溶液中に浸漬しておき、次に70℃で1時間オープン乾燥することにより行われた。このようにして、金属パラ

ジウム、白金及びニッケルを含む活性な触媒押し出し物又はペレットが得られた。所望ならば、活性な金属、ニッケル、パラジウム及び白金を水素を用いて還元してもよい。

上記したようなニッケル、パラジウム及び白金含浸押し出し物の製造を行うための別法は、20容量%の硝酸の添加及び酸化第二錫との混合の前に20容量%の硝酸ニッケル六水塩を添加することからなる。ミキサーの作用により硝酸の添加時に酸化第二錫中への硝酸ニッケルの均一な分散が与えられる。得られる混合物を前述したようにして押し出し、乾燥し及び焼成し、焼成されたニッケル含有押し出し物を最後に前述したようにして白金及びパラジウムで含浸し、乾燥し、焼成し、そして還元する。

前述した製法のいずれにおいても、水酸化テトラアンミン第二白金及び硝酸テトラアンミン第二パラジウムを除いては実質的に塩素を含まない白金及びパラジウム塩を用いることができ、又ヒドロジン水和物による処理以外の還元方法を用いる

こともできる。活性な金属の還元は前述したように水素を用いて達成される。

次に前述した方法で製造された活性な触媒ペレットについて述べる。これらのペレットの活性を、高さ約30cm及び直径5cmの縦型ガラス反応管内の焼結ガラスディスク上に既知重量のペレットを置き、次いで1gの酸素、2gの一酸化炭素、40gの窒素及び57gの二酸化炭素から成るテストガスを、上方に、焼結ディスク及びペレットを通過させることにより試験した。放散されるガス中の酸素レベルを、常磁性酸素分析器により監視し、ガスからの酸素除去速度が20℃において触媒のグラム当り $8.1 \times 10^{-7}$ モル $\text{sec}^{-1}$ であることが見出された。この数字は、一酸化炭素の二酸化炭素への酸化を促進する際の触媒の活動度のめやすである。これらのテストを、約2重量%ずつのこれらの金属を含む酸化第二錫担持パラジウム/白金触媒に対して繰り返して、20℃において触媒のグラム当り $1.9 \times 10^{-7}$ モル $\text{sec}^{-1}$ の酸素除去速度を得た。

金。

触媒2: 96.3重量%酸化第二錫、0.5重量%マンガン、2.0重量%パラジウム及び1.2重量%白金。

5gの触媒1を0.5gの酸素、1gの一酸化炭素、70gの窒素及び28.5gの二酸化炭素のレーザーガスと共に用いた。レーザーガスを、20℃の温度において1ℓ/分の速度で触媒上を流し、約 $1.48 \times 10^{-6}$ モル $\text{sec}^{-1}$ グラム $^{-1}$ の一酸化炭素転化速度を得た。

同じレーザーガスを同じ速度及び同じ温度において触媒2上を流した時には約 $1.48 \times 10^{-6}$ モル $\text{sec}^{-1}$ グラム $^{-1}$ の一酸化炭素転化速度が得られた。

同じレーザーガスを用い、閉じた系において触媒2上をガスを循環させ40℃のレーザー閉鎖温度において行った他のレーザーテストは、触媒活動度がレーザー出力を保持するのに十分な量で維持されることを示した。

次に、塩化第二錫溶液をアンモニアで処理して沈殿された、オルト錫酸の熱脱水により製造され

上記に述べた製造方法及び試験を、硝酸ニッケルの溶液に換えて、硝酸第二銅三水塩、硝酸第二マンガン、硝酸銀及び硝酸ランタン六水塩の溶液をそれぞれ用いて繰り返した。それぞれの場合の量は、ペレット上及び内部に関する金属の堆積量で0.5重量%であった。硝酸第二銅三水塩、硝酸銀及び硝酸ランタン六水塩により得られた試験結果は、ニッケル/パラジウム/白金材料による最初の一連のテストで得られたものと匹敵するものであったが、全く同等に良野という程ではなかった。

一方、硝酸ニッケルの溶液に換えて硝酸第二マンガンを用いて得られた触媒により得られる結果は、一酸化炭素の二酸化炭素への酸化に関してより高い活動度を示した。マンガン含有触媒を用いて行ったテストは、ニッケル含有触媒に関して前述したのと同様であり、これらの触媒は下記の組成を有するものであった。

触媒1: 96重量%酸化第二錫、0.5重量%マンガン、2.0重量%パラジウム及び1.5重量%白

金。酸化第二錫上に担持されたニッケル、パラジウム及び白金を含む触媒を用いてテストを行った。観察された酸素除去速度は前述したような実質的に塩素を含まない酸化第二錫から得られた酸化第二錫上に担持された触媒により得られた速度よりも極めて実質的に低いものであった。このことにより我々は塩素イオンの存在が触媒の活性に悪影響を与えるということを見出した。

前述したようにして得られる押し出しペレット状の本発明に係る触媒は、二酸化炭素ガスレーザー中の一酸化炭素及び酸素の再結合を促進するのに極めて適するということが見出された。更に、この用途におけるこれらの触媒の活性が公知の酸化第二錫担持パラジウム/白金触媒の活性よりも極めて大きいのみならず、それらの使用における失活速度は、この公知の触媒よりも少くとも1桁大きい有効寿命を与えるのに十分なほど低いものである。

上述したタイプの用途においては、我々は消耗損失を最小にするようにペレットを補充付けるの

が望ましいということを見出した。これを行うのに有効であることが認められた2つの方法は、ペレットを、例えば、適当な寸法のアルミニウム板にエポキシ樹脂により固定するか、或いはペレットをそのようなプレート内の適当な寸法の孔に挿入することである。

二酸化炭素ガスレーザー中で得られる条件と同等の条件下に一酸化炭素を二酸化炭素ガスに酸化することに関して本発明を説明したけれども、本発明に係る触媒はこの明細書の初めに述べたこととは別に、酸素の存在において一酸化炭素ガスを二酸化炭素ガスに酸化するのに必要な多くの他の用途に用いることができるということを理解されたい。

以下余白

第1頁の続き

⑫発明者 マーチン・チャールズ・チーク  
イギリス国ハートフオードシャ  
ー・チエシヤント・ブルツクフ  
イールド・レイン13

⑬発明者 エルネスト・ネビール・クレツ  
グ  
イギリス国ハートフオードシャ  
ー・ウエアー・サルモンズ・ク  
ローズ6

手続補正書(方式)

昭和58年12月2日

特許庁長官 若杉和夫殿

1. 事件の表示

昭和58年 特許願 第193557号

2. 発明の名称

酸化触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 ユニバーサル・マシー プロダクツ リミティド

4. 代理人

住所 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号 静光虎ノ門ビル  
〒105 電話(504)0721

氏名 弁理士(6579) 青木 朗  
(外 4 名)

5. 補正命令の日付

自発補正

6. 補正の対象

明細書

7. 補正の内容

明細書の添書(内容に変更なし)

8. 添付書類の目録

添書明細書

1通

昭和58年12月16日

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

1. 事件の表示

昭和58年特許願第193557号

2. 発明の名称

酸化触媒

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 コンバーサル・マシー プロダクツ リミテッド

4. 代理人

住所 〒105 東京都港区虎ノ門一丁目8番10号

特許虎ノ門ビル 電話504-0721

氏名 弁理士(6579) 青 木 (外4名)

6. 補正の内容

(1) 特許請求の範囲を別紙の通り補正する。

(2)(イ) 明細書第8頁、8行目、「酸化第二錫」とあるを「酸化第二錫水和物」に補正する。

(ロ) 明細書第10頁、7行目、「酸化第二錫との」とあるを「酸化第二錫水和物（錫酸）との」に補正する。

(ハ) 明細書第10頁、10行目、「酸化第二錫中」とあるを「酸化第二錫水和物中」に補正する。

(ニ) 明細書第14頁、4行目、「酸化第二錫から」とあるを「酸化第二錫水和物から」に補正する。

7. 添附書類の目録

補正特許請求の範囲

1 通

5. 補正の対象

(1) 明細書の「特許請求の範囲」の欄

(2) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

2. 特許請求の範囲

1. 酸素の存在下に一酸化炭素を二酸化炭素に酸化するための触媒であって、白金、ルテチウム、ロジウム及びイリジウムの金属と、及び銅、ニッケル、コバルト、鉄、マンガン、銀、ランタン、セリウム、プラセオジム及びネオジムから選ばれる少なくとも1種の金属とを含む触媒。

2. 実質的に塩素を含まない材料から得られる特許請求の範囲第1項記載の触媒。

3. 酸化第二錫の担体上に担持された、0.5～5重量%のパラジウム、0.5～5重量%の白金及び0.1～2.5重量%のニッケル又はマンガンを含む特許請求の範囲第1項又は第2項記載の触媒。

4. 酸化第二錫の担体上に担持された0.5～2.5重量%の白金、0.5～2.5重量%のパラジウム及び0.1～5重量%のニッケル又はマンガンを含む特許請求の範囲第3項記載の触媒。

5. 酸化第二錫の担体が粉末状、粒子状又は前記粉末又は前記粒子から得られる自己支持性物体状にある特許請求の範囲第3項又は第4項記載の

触媒。

6. 自己支持性の酸化第二錫体上及び、内部に堆積された2重量%のパラジウム、2重量%の白金及び0.5重量%のニッケルを含む特許請求の範囲第3項、第4項又は第5項記載の触媒。

7. 9.6重量%の酸化第二錫、0.5重量%のマンガン、2.0重量%のパラジウム及び1.5重量%の白金を含む特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の触媒。

8. 9.6.3重量%の酸化第二錫、0.5重量%のマンガン、2.0重量%のパラジウム及び1.2重量%の白金を含む特許請求の範囲第1項、第2項又は第3項記載の触媒。



特許部 (特許法第33条第1項第1号)  
の指定による特許出願

昭和49年10月25日

(4,000円)

特許庁長官 永 藤 英 雄 殿

1. 発明の名称  
改良された排気ガス浄化用触媒
2. 特許請求の範囲に記載された発明の要旨
3. 発明者  
大阪府吹田市千里山西ノ丁目7番19号  
雄 波 義 (ほか4名)
4. 特許出願人  
大阪市東区高麗橋3丁目ノ街地  
(442) 日本触媒化学工業株式会社  
代表取締役 北 野 輝 一
5. 代理人  
〒100-0001 東京都千代田区千代田1丁目2番4号  
日本触媒化学工業株式会社 東京支社内  
平 井 清 夫

明 細 書

1. 発明の名称  
改良された排気ガス浄化用触媒
2. 特許請求の範囲
- (1) 酸化窒素( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )、炭化水素( $\text{HC}$ )を同時に除去しうる、主としてアルミナよりなる担体上に、ランタン( $\text{La}$ )、バリウム( $\text{Ba}$ )、銅( $\text{Cu}$ )、ロジウム( $\text{Rh}$ )さらにこれらにパラジウム( $\text{Pd}$ )および/または白金( $\text{Pt}$ )を触媒成分として担持せしめた排気ガス浄化用触媒。
- (2) 完成触媒1g当り、触媒成分として、 $\text{La}$ が2～15g、 $\text{Ba}$ が2～15g、 $\text{Cu}$ が5～30g、ニッケル( $\text{Ni}$ )が0～15g、 $\text{Rh}$ が0.001～0.5g、 $\text{Pd}$ および/または $\text{Pt}$ が0.01～1.0gの範囲の担持量(それぞれ金属として)である(1)記載の排気ガス浄化用触媒。
- (3) 主としてアルミナよりなる担体上に、 $\text{La}$ と $\text{Ba}$ とを金属としてそれぞれ完成触媒1g当り2～15gの範囲にかるように分散、焼成担持せし

① 日本国特許庁

## 公開特許公報

①特開昭 51-49190

④公開日 昭51.(1976) 4.28

②特願昭 49-122474

②出願日 昭49.(1974)10.25

審査請求 未請求 (全9頁)

庁内整理番号

6700 4A  
7504 4A

⑤日本分類

13(1)G03  
13(1)A11

⑤Int.Cl<sup>2</sup>

B01J 23/724  
B01D 43/04

め、ついで $\text{Cu}$ と $\text{Ni}$ とを金属としてそれぞれ完成触媒1g当り、 $\text{Cu}$ については5～30g、 $\text{Ni}$ については0～15gの範囲にかるように分散、焼成担持せしめ、さらに完成触媒1g当り $\text{Rh}$ として0.001～0.5g、 $\text{Pd}$ および/または $\text{Pt}$ として0.01～1.0gを分散焼成担持せしめてなる、酸化窒素( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )、炭化水素( $\text{HC}$ )同時除去可能排気ガス浄化用触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は排気ガス浄化用触媒に関する。詳しく述べれば本発明は、排気ガス中に含まれる有害成分である炭化水素( $\text{HC}$ )、一酸化炭素( $\text{CO}$ )および窒素酸化物( $\text{NO}_x$ )を除去浄化するための触媒に関する。さらに詳しく述べると本発明は内燃機関の排気ガスを浄化するに当り、還元的雰囲気では主として $\text{NO}_x$ を、酸化的雰囲気では主として $\text{CO}$ および $\text{HC}$ をそれぞれ高率で浄化する性能を有し、かつ内燃機関が空気対燃料比( $\text{A/F}$ )の当量の近辺で運転される際あるいは還元雰囲気では排出される排気ガスに2次空気を適量加えて酸化的雰囲気と還元

的雰囲気の中の状態にした際には、排気ガス中の  $\text{NO}_x$ 、CO および HC を同時に実質的に無害化することのできる排気ガス浄化用触媒およびその製造法を提供するものである。

内燃機関排気ガス中の有毒成分とくに HC、CO および  $\text{NO}_x$  の低減化に關しては、触媒式浄化方式が現在支配的である。そのうち規制の先行している CO、HC の低減化に關しては、白金・パラジウムなどの貴金属を触媒物質として使用することにより、実用化の目途がえられているが、残された  $\text{NO}_x$  の低減化に關しては浄化性能、耐久性、共に優れた触媒はいまだにえられていないのが現状である。

これら有毒成分を除去するシステムとして従来、まず還元雰囲気下で  $\text{NO}_x$  の除去を行ない、次いで 2 次空気の添加による酸化雰囲気下で CO、HC の除去を行ない、2 段触媒方式が提案されてきたが、近年電子制御燃料噴射装置、酸素センサー（酸素濃度監視計）などの開発が進み、A/F を常にある限定された範囲内に保つことが可能となつてきた

ため、酸化能、還元能共に優れた浄化性能を有する触媒を用いての 1 段浄化法、すなわち CO、HC、 $\text{NO}_x$  を同時に除去するいわゆる三元方式が注目されるようになった。本発明者等はこの三元方式に適合する触媒として先に銅 (Cu)、ニッケル (Ni)、イリジウム (Ir)、ロジウム (Rh)、パラジウム (Pd)、およびまたは白金 (Pt) からなる触媒を提案した。この提案にかかる触媒は Cu-Ni-Ir-Rh 系に酸化能を向上させるための Pd および Pt を添加するものであるが  $\text{NO}_x$  の低温領域の活性においてアンモニア ( $\text{NH}_3$ ) 生成を増大させる傾向がありさらに実車による長期試験では高温下にさらされた時の収縮が大きいなどの欠点が新たに知見された。

本発明はこれらの欠点を克服し、三元方式用触媒としてより高い水準を示す改良された排気ガス浄化用触媒を提供するものである。

具体的には、本発明は、酸化窒素 ( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) を同時に除去しうる、主としてアルミナよりなる担体上に、ランタン (La)、バリウム (Ba)、銅 (Cu)、ロジウム (Rh) さらにこ

れらにパラジウム (Pd) およびまたは白金 (Pt) を触媒成分として担持せしめた排気ガス浄化用触媒を提供するものであり、より具体的に、主としてアルミナよりなる担体上に、La と Ba とを金属としてそれぞれ完成触媒 1 g 当たり 2～15 g、好ましくは 3～8 g の範囲になるように分散、焼成担持せしめ、(以下これを第 1 ベースと称する。) ついで Cu とニッケル (Ni) とを金属としてそれぞれ完成触媒 1 g 当たり、Cu については 5～30 g、好ましくは 10～20 g、Ni については 0～15 g、好ましくは 0～10 g の範囲になるように分散、焼成担持せしめ (以下これを第 2 ベースと称する。) さらに完成触媒 1 g 当たり Rh として 0.001～0.5 g、好ましくは 0.005～0.2 g、Pd およびまたは Pt として 0.01～1.0 g、好ましくは 0.02～0.5 g を分散焼成担持せしめてなる、酸化窒素 ( $\text{NO}_x$ )、一酸化炭素 (CO)、炭化水素 (HC) 同時除去可能排気ガス浄化用触媒を提供するものである。

本発明においてもつとも改良された重要な点に、第 1 ベースの成分である Ba、La 成分の添加によ

る浄化能の向上にある。これらの成分は触媒中に酸化物ないし担体焼成成分との化合物を形成して存在し、焼成に際し担持される触媒成分を密着に分散させる役割を果たす。具体的には Ba、La の担持後 Cu、Ni 成分の担持を行ない、上述の効果により触媒が高温にさらされたときに起る銅アルミニオートの生成が抑制され、Cu 成分の持つ有害成分に対する浄化能をより長期に持続させる。しかも従来この種の触媒系においては、Cu と Pd 成分が触媒成分中に共存する時、相乗効果が見られず活性が減殺される傾向が観察されたのに対し、本発明が規定するような Ba、La が前もって担持されると、このような現象が見られず、 $\text{NO}_x$  の低温領域における浄化能は高水準を維持し、かつ CO、HC の浄化能にも顕著な向上が知見された。このように第 1 ベースの存在はそれ自身の有害成分に対する浄化性能は低くても第 2 ベースや貴金属成分の持つ浄化性能を阻害せず、むしろ助長する方向に働くことはまったく予期されなかつたことである。とくにこの効果は、第 1 ベースおよび第 2 ベ

ースの処理方法によつてきわめて顕著に現われるものであり、具体的には第1ベースの担持の際の仮焼を300~600℃で行ない、ついで第2ベースについては600~1000℃にての仮焼を行うことによつて好結果を与えることが判明した。

さらに本発明にかかる触媒においては、物性面においても顕著な改良が果されており、前述の實驗データが示すように、本発明による触媒と第1ベース成分を除いた触媒について、1000℃、24時間の耐熱試験にさらしたあとの収率を比較すると従来品が約10%であつたのに対し本発明にかかる触媒のそれけ5%以下と大巾に改善の達成されていることも明らかとなつた。

これらの起因するところは明らかでないが、このような担持処理によつて、第1ベース、第2ベースがともに高度に安定な混合酸化物や化合物を形成し、ついで担持される貴金属成分が相乗的にその浄化能を発揮できるようにしているためと思われる。なお、第1ベース成分としてBaの代りにジルコン(Zr)を用いることは可能であり、また

Laに代えてセリウム(Ce)、ネオジム(Nd)などを用いることも可能であるが、その場合各成分は上記規定の担持量の範囲内にあり、かつBaまたはLaのどちらか一方が含まれていることが必要である。つきに本発明にかかる触媒の具体的製造方法を以下に記す。

本発明において用いられる担体としてはアルミナを主成分とするものが好ましいが、シリカアルミナ、シリカ、マグネシア、ジルコニア、チタニアなど耐熱性があり、かつ担体として十分な強度を有するものでもよい。またその形状としては、球状、円筒状あるいは不定形などのペレット状のものが用いられる。そしてアルミナ、ムライト、コーズライト、シリコンカーバイド、などよりなるいわゆるモノリス担体、例えばハニカム状、コルゲート状、四角孔状よりなる担体も使用される。

本発明において用いられる触媒原料は、水溶液を形成しうる無機塩、有機塩、金属酸、またはその塩であればよい。とくにBa、La、Cu、Niに

ついては硝酸塩、酢酸塩などが好ましく、貴金属類については塩化物、硝酸塩、塩化貴金属酸などが好適に用いられる。これらの担体および触媒原料を用いて、本発明の触媒製造方法は以下に記す通りである。

担体としてペレットを用いた場合、担体上にまずBa、Laを担持させる。所定量のBaおよびLaの可溶性塩類の混合水溶液に担体を加えて濃縮含浸担持させてもよいし、所定の比率でBa、Laを含む水溶液中に担体を浸漬してBaおよびLaを析出担持せしめるともできる。第一ベース成分を担持した担持組成物は80~130℃で乾燥後300~600℃で数時間空気中で焼成される。次いでまったく同様に第二ベース成分のCuおよびNi成分を担持処理するが乾燥後の焼成温度は600~1000℃好ましくは700~900℃と第一ベースよりも高温を選ぶのがよい。なお1000℃以上の高温焼成は触媒の物性面、活性面からみて好ましいとはいえない。

本発明においては第一ベースと第二ベースを一

段含浸でなく二段含浸の形で処理することが必要であるが、その理由は一段含浸の場合担体中への含浸が不均一になること、およびCu-アルミニート生成の危険性を残し易いことによることは明らかである。

第一ベースおよび第二ベースを担持した担持組成物は次の貴金属成分の担持に供される。これらの貴金属は上述と同様の方法で担持されるが、各成分は同時に混合液の形で用いてもよいしそれぞれ別々の水溶液で用いてもよい。かくして貴金属成分までの担持を終えた担持組成物は乾燥後水素含有気流中300~600℃で数時間還元焼成されるかまたはホルマリン、ヒドラジンなどの還元剤存在下還元処理されて完成触媒となる。

一方担体としてモノリス担体を用いる場合、まず担体表面に触媒成分を吸着するようなアルミナ皮膜を形成させる必要がある。即ち焼成によつて活性アルミナとなるようなアルミナを含むスラリー液に担体を含浸させ、余剰分のスラリーを吹飛ばし、乾燥後400~800℃で焼成してアルミナ皮



膜を形成させる。あとは上述のペレット担体と同様に Ba、La、Cu、Ni の担持処理、還元処理を経て完成触媒となる。

以上詳述した本発明触媒の調製方法においては、第一ベース、第二ベース、貴金属の各成分含量担持に際してポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤の使用は本発明の触媒調整に対して非常に有用である。ポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤を存在させる事により適度の泡立ちが生じ、触媒成分水溶液と担体粒子と調製容器器壁との相互接触が円滑になり、第一ベース、第二ベースをそれぞれ担持する際は均一な再現性のある担持結果を果せるし、貴金属成分の担持の場合は界面活性剤の持つ低渗透性のゆえに触媒表面および表面への有好きな分散担持が行なわれ、最小の担持量で希望する水準の性能を有する触媒を与えることができる。とくに触媒を大量に調整する場合はこれらの長所が有利に発揮される。本発明の方法で用いられる界面活性剤として挙げられるものは以下の通りである。

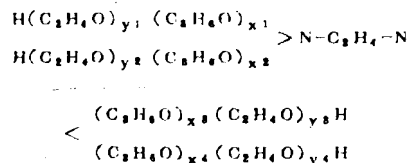
貴金属成分が担体内部にまで均一に担持分布するように、担持量を増加させる必要が生ずるからである。この界面活性剤は担体 1 g 当たり 0.1 ~ 50 g、好ましくは 0.2 ~ 20 g 用いられ、触媒成分水溶液中に加えた場合は 0.01 ~ 10 重量%、好ましくは 0.02 ~ 5 重量% の範囲で用いられる。かくしてえられる触媒は酸化雰囲気下においては CO、HC の低温活性が極めて優れており、還元雰囲気下においては NH<sub>3</sub> の生成が極めて少なく、

300℃ の如き低温下でも実質 90% 以上の NO<sub>x</sub> 浄化率 (NO → N<sub>2</sub>) がえられる。ガス組成が A/F の当量点近辺に保たれる時は CO、HC、NO<sub>x</sub> 三者を同時に高率で除去することが可能で、実車耐久試験においても連続 350 時間のテストで劣化が始んど見られないことは前述実験に示す通りである。

本発明の触媒の実施例について説明する前に触媒のテスト方法について述べておく。内燃機関排気ガスの組成に準じた合成ガスを用い、NO<sub>x</sub> については還元雰囲気、CO および HC については酸化雰囲気とくに低温領域を考慮して試験を行ない性

#### 特開 551-49190 (4)

ポリエチレングリコール HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H (n: 11~90)、ポリオキシエチレングリコールアルキルエーテル RO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>n</sub>H (R は炭素数 6 ~ 30 のアルキル基であり n = 3 ~ 30)、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレン-ポリオキシエチレングリコール HO(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>a</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>b</sub>(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O)<sub>c</sub>H (a, b, c は 1 以上であり a + b + c = 20 ~ 400)、一般式



で表わされる「テトロニック」型含窒素非イオン界面活性剤 (x<sub>1</sub> ~ x<sub>4</sub> y<sub>1</sub> ~ y<sub>4</sub> は 1 以上、x<sub>1</sub> + x<sub>2</sub> + x<sub>3</sub> + x<sub>4</sub> + y<sub>1</sub> + y<sub>2</sub> + y<sub>3</sub> + y<sub>4</sub> = 20 ~ 800)

これらポリオキシエチレン系非イオン界面活性剤のうち好ましいのは平均分子量 500 以上、とくに 1000 以上のものである。平均分子量が 500 より小さいと浸透性が大きくなり、触媒成分(特に

能を測定する。また一酸化窒素(NO)、CO、および HC が同時に除去されることを確認するために別に三元方式用の原料ガスを用いたが、この混合入口ガス中の CO、HC および水素などを完全酸化するには必要な酸素量から NO を完全に窒素(N<sub>2</sub>)に還元することにより生ずる酸素量を差引いてこの酸素量を理論酸素量とし、原料ガス中に存在する酸素量と理論酸素量との比を「酸素当量比 R」とし、R = 1 を A/F の理論当量点に相当させ、R > 1 では酸化雰囲気、R < 1 を還元雰囲気を表わすものとした。またこの三元方式による活性試験は R = 0.8 ~ 1.1 の範囲で行なうこととし、NO 浄化のみの試験は R = 0.80、CO および HC 浄化用としては R = 3.0 に該当する原料ガスを用いた。各条件下において用いるガス組成比を表 1 に示す。これらのガスを用い、試験に供する触媒各 10 cc を内径 18 mm のステンレス製反応管に充填し、合成ガスを導入し、電気炉による外部加熱により入口温度を徐々に窒化させて活性試験を行なった。

第1表 ガス組成および反応条件

ガス組成 (単位は容量)	NOx用	CO, HC用	三元方式
CO (%)	0.7	1	0.7
酸素 (%)	0.46	2.2	0.46~0.63
プロピレン (C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ) (ppm)	333	500	330
NO (ppm)	500	—	500
水素 (H <sub>2</sub> ) (%)	0.2	—	0.2
水分 (H <sub>2</sub> O) (%)	10	10	10
N <sub>2</sub>	残り	残り	残り
反応条件			
全ガス量 (L/min)	833	833	833
空間速度 (hr <sup>-1</sup> )	50,000	50,000	50,000
入口温度 (°C)	300~750°C	200~300°C	600°C

NOの浄化率は触媒層出口ガスを二次空気と共に、600°Cに保つた白金触媒（活性アルミナ担体にPtを0.5重量%担持させたもので用いた触媒量は20α）上に導入して副生アンモニアを完全にNOに酸

La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O 1.55gを60αの水に溶解し、表面積85 m<sup>2</sup>/g、平均粒径3μmの球状活性アルミナ担体100αと十分に混合し、湯浴上濃縮乾固担持せしめ、乾燥後550°Cで3時間空気中で焼成した。次いで硝酸銅 Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・3H<sub>2</sub>O 7.64g、硝酸ニッケル Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O 2.48gを60αの水に溶解したものをBaおよびLa担持担体上に濃縮乾固担持せしめ、乾燥後800°Cで3時間空気中で焼成した。このものを更に引続き塩化ロジウム RhCl<sub>3</sub>・3H<sub>2</sub>O 0.0128gおよび硝酸パラジウム Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0.00788gを含有する60αの水溶液中に浸漬して濃縮乾固担持せしめ、乾燥後水素気流中で500°Cで3時間還元焼成した。完成触媒における各触媒成分の比率（原子重量比）および担持量（担体1gについての原子重量をグラムで表わす）はBa : La : Cu : Ni : Rh : Pd = 5 : 5 : 20 : 5 : 0.05 : 0.05であつた。

#### 実施例 2~3

硝酸バリウムと硝酸ランタンの試薬量を変えた

特開 昭51-49190(5)

化せしめた後のガスを分析して未反応NOと副生NH<sub>3</sub>よりのNOの合計を算出して入口NOよりこの値を差引き、この値と入口NOとの比からNO実質浄化率を求めた。またCO, HCについては入口ガス出口ガスの分析より浄化率を求めた。これらの定義付下に示す通りである。

$$\text{NO 実質浄化率} = \frac{\text{入口NO} - (\text{出口NO} + \text{生成NH}_3 \text{よりのNO})}{\text{入口NO}} \times 100$$

$$\text{CO(HC) 浄化率} = \frac{\text{入口CO(HC)} - \text{出口CO(HC)}}{\text{入口CO(HC)}} \times 100$$

分析機器はNOは柳本製ケミルミ式ECL-7S, COは堀場製NDIR式MEXA-200, HCは堀場製FID式MEXA F-1を用いた。なお「耐熱試験」は触媒を1000°Cで24時間空気中で焼成処理を行なつたものについて上述の活性試験を行なつたことによるものである。

以下本発明の触媒につき実施例を掲げて説明するがそれは本発明を限定するものではない。

#### 実施例 1

硝酸バリウム Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・0.95g、硝酸ランタン

以外は実施例1と全く同様の方法で触媒を調製した。その担持量は第2表に示される通りであつた。

#### 実施例 4~5

実施例4では硝酸バリウムの代りに硝酸ジルコニル ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>・2H<sub>2</sub>O 1.46gを用い、実施例5では硝酸ランタンの代りに硝酸セリウム Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>・6H<sub>2</sub>O 1.54gを用いてあとは実施例1と全く同様の方法で触媒と調製した。その担持量は第2表に示される通りであつた。

#### 実施例 6

硝酸ニッケルを使用しなかつた以外は実施例1と全く同様の方法で触媒を調製し、第2表に示す触媒をえた。

#### 実施例 7~12

Ba, La, Cu, Ni各成分は実施例1と同じであるが貴金属の添加量を変えたものについて触媒を調製した。Pt源としては塩化白金酸 H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>を

用い、また貴金属成分は全て同時担持とした。その組成と担持量は第2表に示される通りであつた。

#### 比較例 1～3

実施例1と同様の方法において第1ベースのBa、Laを含まない触媒を調製した。即ちCuとNiの所定量をまず含浸担持して550℃で3時間<sup>仮</sup>焼し、次いで貴金属成分を担持乾燥後、還元焼成した。その組成と担持量は第2表に示される通りであつた。

#### 比較例 4～6

比較例4ではBaを含まないもの、比較例5ではLaを含まないもの、比較例6ではBa:La=9:1の触媒を実施例1と同様の方法によつて調製した。

#### 比較例 7～10

実施例1と比較して第1ベース、第2ベースの担持、仮焼の方法を異にした触媒を調製した。

比較例7では第1ベースと第2ベースを同時に含浸担持させ550℃で3時間仮焼した。比較例8

では第1ベース、第2ベースを同時担持後800℃で3時間仮焼した。

比較例9では第1ベース担持、第2ベース担持を共に550℃で3時間仮焼した。

比較例10では第1ベースを800℃、第2ベースを550℃で仮焼した。

#### 実施例 13 (活性試験結果)

かくしてえられた実施例1～12、比較例1～10の触媒各10gを用いて、表1に示す排気ガス組成に準じた合成ガスを導入し机上活性試験を行なつた。その結果をまとめて第2表に示す。本表より明らかな如く、本発明の触媒はNOxの低温から高温領域に至るまできわめて高水準の浄化率を示し、CO、HCの低温活性も優れていることが分る。比較例のBaやLaを抜いた触媒や調製法を変えた触媒の活性と比較すると本発明によるBa、Laの添加およびその調製法による効果が顕著であることが認められる。結果的にRhやPdやPtの使用量が触媒1g当たり僅か0.05g程度で十分活性の認め

第2表 机上活性試験結果

触媒組成 比重量(%)に担持量(g/L)	NO浄化率(%)			CO浄化率(%)			HC浄化率(%)		
Ba La Cu Ni Rh Pd Pt	300	450	600	750	200	225	250	200	225
温度(℃)	92	92	95	96	15	72	92	3	55
実施例1	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-
2	2	12	20	5	0.05	0.05	-	-	-
3	12	3	20	5	0.05	0.05	-	-	-
4	12	3	20	5	0.05	0.05	-	-	-
5	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-
6	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-
7	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-
8	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-
9	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-
10	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-
11	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-
12	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-

比較例1	NO浄化率(%)			CO浄化率(%)			HC浄化率(%)		
Ba La Cu Ni Rh Pd Pt	300	450	600	750	200	225	250	200	225
温度(℃)	92	92	95	96	15	72	92	3	55
2	2	12	20	5	0.05	0.05	-	-	-
3	12	3	20	5	0.05	0.05	-	-	-
4	12	3	20	5	0.05	0.05	-	-	-
5	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-
6	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-
7	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-
8	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-
9	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-
10	5	20	5	0.05	0.05	-	-	-	-

\*1 第1ベース、第2ベース同時担持 550℃ 仮焼  
 \*2 " " " " 800℃ " "  
 \*3 第1ベース 550℃ 第2ベース 550℃ 仮焼  
 \*4 第1ベース 800℃ 第2ベース 550℃ 仮焼

られる優れたものがえられることは特に注目される。

#### 実施例 13 (三元方式テスト)

実施例 1 の触媒を 600℃ に保ち、表 1 に示す三元方式の合成ガスを導入して酸素当量比 R を 0.8 ~ 1.1 まで変化させた時の活性試験結果を第 3 表に示す。

		第 3 表				
		R	0.8	0.9	1.0	1.1
(浄化率%)	NO		95	98	99	78
	CO (測定温度 600℃)		71	83	93	97
	HC		85	91	94	95

#### 実施例 14

実施例 1 と同じ組成の触媒を調製する際に、第 1 ベース、第 2 ベース、貴金属成分の含浸用触媒成分水溶液中にそれぞれ 0.2g のブルロニック型非イオン界面活性剤 (平均分子量 11,000 の酸化ブ

#### 実施例 17

実施例 11 と同じ組成の触媒を調製する際に第 1 ベース、第 2 ベース、貴金属成分を含浸担持する時、実施例 14 で用いたと同じブルロニック型非イオン界面活性剤を 0.6g 添加し、あとは実施例 1 と同様の方法で行ない完成触媒をえた。

#### 実施例 18

実施例 14 ~ 17 でえられた触媒につき実施例 12 と同じ方法で机上活性試験を行なった。

界面活性剤を使用して調製したものはそれを使用しなかつたものに比べて NO<sub>x</sub>、CO、HC の浄化率が最大 2% 程度上回る結果をえた。

#### 実施例 19

実施例 1、11、14 比較例 1、9 の触媒を (1000℃) × (24 時間) の熱処理採取効率測定および机上活性試験を行なった。その結果を第 4 表に示す。

#### 特開 昭 51-49190 (7)

ロビレン (PO)、酸化エチレン (EO) のブロック共重合体で全分子中の EO が 80 重量% である) を添加し、あとは実施例 1 と同様の方法で各成分を担持処理せしめ、完成触媒をえた。

#### 実施例 15

実施例 5 と同じ組成の触媒を調製する際に、第 1 ベース、第 2 ベース、貴金属成分を含浸担持する時それぞれ 0.4g のテトロニック型非イオン界面活性剤 (平均分子量 9,000 の PO 及び EO のブロック共重合体で全分子中の EO が 70 重量% である) を添加し、あとは実施例 1 と同様の方法で行ない、完成触媒をえた。

#### 実施例 16

実施例 7 と同じ組成の触媒を調製する際に第 1 ベース、第 2 ベース、貴金属成分を含浸担持する時、平均分子量 6,000 のフレック状ポリエチレングリコール 0.3g を添加し、あとは実施例 1 と同様の方法で行ない、完成触媒をえた。

第 4 表 耐熱試験結果

浄化率(%)	NO			CO			HC			採取率
温度(℃)	450	600	750	240	270	300	240	270	300	(%)
実施例 1	62	79	86	15	55	80	3	16	40	42
比較例 1	11	58	79	84	25	66	83	6	20	—
比較例 2	14	65	82	88	19	59	85	4	21	43
比較例 3	9	50	66	80	4	38	66	0	9	—
比較例 4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	9.6

実施例 18、19 の結果より分かることは界面活性剤を添加して触媒を調製するとその効果は H<sub>2</sub>、La の添加効果程顕著ではないが触媒が苛酷な条件にさらされた時に安定な性能を維持することが見出された。これは界面活性剤がその低滲透性の故に貴金属成分の表面層担持を可能にし、より優れた結果をもたらし、貴金属成分の持つ浄化能が十分発揮されるためであると考えられる。また、採取率測定の結果は第 1 ベース存在による効果を顕著に示すものと考えられる。



特開 第51-49190 (公)

## 実施例 20 (エンジンテスト)

実施例 1、11、14 でえられた各触媒につき実車排気ガス浄化試験を行なった。各触媒 30αを内径 30mm のステンレス製流通反応管に充填し、電熱加熱により入口ガスを 700℃ に保ち、そこへ動力計を備えたトヨタ 8R エンジンを定常走行せしめてえられる排気ガスを試験条件に応じて二次空気を与えつつ通した。テストは還元雰囲気下で 3 日間、酸化ふんい気下で 1 日間のサイクルを定常走行で繰返し、350 時間で 4 回目の還元雰囲気下の走行終了後酸化雰囲気下で 5 時間走行せしめテストを終了した。各試験条件下における排気ガスの平均組成およびエンジン運転条件を第 5 表に示す。触媒層入口および出口ガスの分析は、堀場製 MEXA 18 (CO: FID 式 O<sub>2</sub>: 磁気式)、柳本製 ECL 7S (NO: ケミルミ式) を用いた。

第 6 表に寿命試験の結果を示す。

第 5 表 エンジン排気ガス組成および走行条件

	還元雰囲気	酸化雰囲気
CO (vol %)	0.65	1.0
HC (ppm)	1100	1500
NO (ppm)	2200	1800
O <sub>2</sub> (vol %)	0.7	5.0
二次空気	無	有
空間速度	30,000	30,000
回転数 (rpm)	2200	2200
荷重 (%)	8	8
車速 (km/h)	60	60
エンジン A/F	14.6	14.6

第 6 表 耐久試験結果

浄化率(%)	NO		CO		HC	
時間(hr)	10	350	75	355	75	355
実施例 1	93	89	94	91	92	88
11	94	90	96	93	94	91
14	93	91	94	93	92	91

上表にみる如く本発明による触媒は 350 時間の耐久試験 (21000 Km 相当) においても殆んど活性低

下がみられないことが分つた。

特許出願人 日本触媒化学工業株式会社  
代理人 平井 清 夫

## 4 添付書類の目録

(1) 特許願書本	1	通
(2) 明 細 書	1	通
(3) 権 渡 証 書	1	通
(4) 委 任 状	1	通

## 7 前記以外の発明者

大阪府池田市八王寺ノ丁目 7 番 3 号  
山 内 慎  
兵庫県西宮市仁川町 3 丁目 8 ノ 3 3  
大 原 隆  
兵庫県尼崎市東風田町 4 丁目 1 5 3 ノ 1  
小 野 新 嗣  
大阪府吹田市泉町 4 丁目 1 3 ノ 2  
堀 江 孝 思

手続補正書

昭和50年9月6日

特許庁長官 斎藤 英雄 殿

1. 事件の表示

昭和49年特許第122575号

2. 発明の名称

改良された排気ガス浄化用触媒

3. 補正をする者

特許出願人

大阪府大阪市東区高野橋5丁目ノ番地

(462) 日本触媒化学工業株式会社

代表取締役 北 野 精 一

4. 代 理 人

東京都千代田区内幸町ノ丁目2番2号

日本触媒化学工業株式会社 東京支社内

平 井 満 夫

5. 補正の対象

明細書・発明の詳細な説明の欄

6. 補正の内容

1) 明細書第12頁第1行

「 $n: 1 \sim 90$ 」とあるのを、

「 $n = 1 \sim 900$ 」と補正する。

2) 明細書第12頁第4行

「 $n = 3 \sim 30$ 」とあるのを、

「 $n = 3 \sim 120$ 」と補正する。

**54 OXIDATION CATALYST USED FOR THE  
PURIFICATION OF EXHAUST GAS**

(11) Kokai No. 52-26390 (43) 2.26.1977 (21) Appl. No. 50-103286  
(22) 8.26.1975  
(71) TOYOTA JIDOSHA KOGYO K.K. (72) YASUHIRO OTSUKA (2)  
(52) JPC: 13(9)G33:13(7)A11:51D51  
(51) Int. Cl. B01J23 74.23 58.23 64 B01D53 34,F01N3 15

**PURPOSE:** An oxidation catalyst retaining excellent oxidation activity against CO and unburnt hydrocarbon in exhaust gas from an internal-combustion engine and controlling oxidation of SO<sub>2</sub> in exhaust gas.

**CONSTITUTION:** An aqueous solution of water soluble salts of Pt or water soluble salts of Pt and Pd is mixed with an aqueous solution of at least one of the water soluble salts selected from Mg, Ba, Mn, Zn, Fe, Ni, La, Ce, Co, and Sr. A carrier such as alumina is impregnated with this aqueous solution mixture and then, after drying, the carrier is burnt under reducing atmosphere to obtain the catalyst.

**(54) CATALYST USED FOR PRODUCTION OF  
CARBOXYLIC ACID ESTER**

(11) Kokai No. 52-26391 (43) 2.26.1977 (21) Appl. No. 50-102674  
(22) 8.25.1975  
(71) MITSUBISHI KASEI KOGYO K.K.  
(72) TAKESHI ONODA (2)  
(52) JPC: 13(9)G42:16C413  
(51) Int. Cl. B01J31 04,C07C67 05,C07C69 14

**PURPOSE:** A catalyst having excellent reaction activity and steadiness used for the production of carboxylic acid ester by reacting aromatic hydrocarbon, aliphatic carboxylic acid, and molecular oxygen.

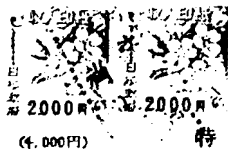
**CONSTITUTION:** A fluoride of the metal selected from Pd, Sb, or alkali metals and at least one of the carboxylic acid salts selected from Zn, Sn, Pb, Cd, alkali metals, and alkaline earth metals are used. A carrier such as alumina is impregnated with the fluoride and the carboxylic acid salt by dipping, followed by reduction at about 150°C under hydrogen stream.

**54 METHOD OF REGENERATING VANADIUM-TYPE  
CATALYSTS FOR REDUCTIVE PURIFICATION OF  
NOX**

(11) Kokai No. 52 26393 (43) 2.26.1977 (21) Appl. No. 50-102580  
(22) 8.26.1975  
(71) UBE KOSAN K.K. (72) SUMIO UMEMURA (6)  
(52) JPC: 13(9)G9:13(7)A11  
(51) Int. Cl. B01J23 92,B01D53 34

**PURPOSE:** Effective method of regenerating vanadium type catalysts of reduced activity used for reductive purification of NOx.

**CONSTITUTION:** Vanadium catalysts of reduced activity are subjected to the flow of the air which is heated up to about above 150°C and for about 10 hours.



特 許 願

昭和 50 年 10 月 26 日

特許庁長官殿

1. 発明の名称 **排気ガス浄化用酸化触媒**
2. 発明者  
住 所 愛知県豊田市平山町5丁目1番地の1  
氏 名 **大 塚 隆 弘** (ほか2名)
3. 特許出願人 (甲471)  
住 所 愛知県豊田市トヨタ町1番地  
名 称 **(820) トヨタ自動車工業株式会社**  
代 表 者 **豊 田 章 一 郎**

4. 代 理 人 (甲101)  
住 所 東京都千代田区神田駿河台1の6、主館の左ビル  
(電話 (291) 9721-3)
- 氏 名 **(6271) 専 優 美** (ほか 1 名)

5. 添付書類の目録

- |           |     |         |     |
|-----------|-----|---------|-----|
| (1) 明 細 書 | 1 通 | (4) 委任状 | 1 通 |
| (2) 図 面   | 1 通 | ( )     |     |
| (3) 願書副本  | 1 通 |         |     |

方 式 特 許



50 103286



明 細 書

1. 発明の名称

**排気ガス浄化用酸化触媒**

2. 特許請求の範囲

白金又はパラジウムを単独で、あるいはこの両者を混合したもの、又はこれらを主成分として細の白金族元素を含むものを触媒成分とし、更に炭担金担としてマグネシウム、バリウム、マンガン、亜鉛、鉄、ニッケル、ランタン、セリウム、コバルト、ストロンチウムを1種あるいは2種以上添加したことを特徴とする三酸化イオウ生成を抑制する排気ガス浄化用酸化触媒。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、内燃機関あるいは燃焼装置等からの排出ガス中に含まれる有害な一酸化炭素(CO)、未燃炭化水素(未燃炭化水素)等に対して高い酸化活性を保持する酸化触媒であつて、かつ燃料中のイオウ分が燃焼することにより発生し排出ガス中に含有される亜硫酸ガス(SO<sub>2</sub>)の触媒上での酸化による三酸化イオウ(SO<sub>3</sub>)の

(1)

① 日本国特許庁

公開特許公報

①特開昭 52-26390

④公開日 昭52.(1977) 2.26

②特願昭 50-103286

②出願日 昭50.(1975) 2.26

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6703 4A  
7305 4A  
6941 32

⑤日本分類

1319A33  
1317A11  
51 D51

⑥Int.Cl<sup>2</sup>

B01J 23/74  
B01J 23/58  
B01J 23/64#  
B01D 53/34  
F01N 3/15

生成を抑制した排気ガス浄化用酸化触媒に関するものである。

近時、技術の進歩、産業の発達に伴い工場等から排出される汚水や排ガス、更に内燃機関、例えば車内のエンジンから排出される排気ガスの船舶物に対する影響が大きくクローズアップされ、社会問題化されている。特に車の排気ガスは大気汚染の主要な原因の一つとなつて来ており、一方排気ガスの成分、例えば未燃炭化水素、CO、窒素酸化物(NOx)、亜硫酸ガス(SO<sub>2</sub>)、三酸化イオウ(SO<sub>3</sub>)などが生態系に与える影響についても研究がすすみ、その有害性について次第に裏付けされて来ている。例えばSO<sub>2</sub>はSO<sub>3</sub>よりも有害であり、極めて低濃度で、人体の粘膜に対する刺激及び便毒性が大きい。この為、排出される有害成分を無害化する努力が日々試みられている。これらの対策の一として、酸化触媒を用いる浄化システムがある。この酸化触媒を用いて未燃炭化水素、COを浄化するシステムでは、未燃炭化水素、及びCOはその大部分が

(2)



$H_2O$ と $CO$ に転換されはは其の目的が達せられるか、触媒中に含まれるイオン分は他の成分とともに燃焼され、内熱源等から排出される。 $CO$ については酸化触媒上で起る $CO + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow CO_2$ の反応により $CO$ が生じ一部分は $CO_2$ のまゝ、あるいは排出ガス中の水と反応して酸として排出される可能性もある。 $CO$ の生成量は、上記反応が露点反応であるため低温(300~600℃)ほど、また酸素濃度が高いほど多くなる。

この $CO$ の生成を抑制する方法として、従来は触媒上へ導入する2次空気量を制御したり、あるいは上記の反応式の平衡から考慮した運転条件下で触媒を作用させるなどの方法が考えられていた。

しかしながら、これらの方法を触媒の自動運転に採用する場合は、その使用条件に種々の制限を受け、更に燃費あるいは運転性などを総合的に評価すると前記方法は必ずしも有効な方法ではない。

(3)

フニア、チタニア、トリア、マグネシア及びゼオライト等従来触媒に使用されるものがあげられる。このような無機微細物は1種又は2種以上を単独で又は混合して使用される。また担体としては高比表面積を有すると共に高価に耐える耐久性をも保持することが好ましい。担体は、球状、円筒状、ハニカム状又は錠剤状などの形状に成型し、所望のシステムに適用させ得る。

本発明触媒は、前記の如く、これらの各種担体にまず白金、パラジウム等の活性金属を担持されるが、これら金属の担持法は常法に従い、可溶性塩類の溶液に担体を浸漬させたのち、化学的な還元処理、あるいは熱分解などを行うことによつて行い白金あるいはパラジウム系酸化触媒を得る。次にこの酸化触媒に、同様にマグネシウム、バリウム、マンガン、亜鉛、鉄、ニッケル、ランタン、セリウム、コバルト、ストロンチウムの各種無機金属の可溶性塩類、例えば硝酸塩、硫酸塩、炭酸塩、有機酸塩などの溶液中に前記酸化触媒を浸し、その乾燥後、空気

(5)

本発明者らは、 $CO$ 生成の低下を目的として種々研究改良を重ねた結果、白金、パラジウム等の活性金属を無機金属により故意に部分被覆させ、 $CO$ の酸化に参与する活性点をコントロールすることによつて $CO$ の生成が抑制でき、しかも未燃焼 $H_2$ 、あるいは $CO$ の浄化活性を損わない触媒を開発し得ることを見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明触媒は、例えば活性アルミナ球状担体に白金又はパラジウムを単独で、あるいはこの両者を混合したもの又はこれらを主成分として他の白金系金属を含むものを触媒成分として担持させてなる酸化触媒に、マグネシウム、バリウム、マンガン、亜鉛、鉄、ニッケル、ランタン、セリウム、コバルトまたはストロンチウムから選ばれる1種又は2種以上の無機金属を前記酸化触媒に担持させて得られる。

本発明において使用される担体は、特に限定されないが耐火性無機物が望ましく、例えばアルミナ、シリカ、ケイソウ土、ジルコニア、ハ

(6)

中で焼成することにより金属塩を分解し酸触媒上に担持させると、本発明触媒が得られる。

含浸する金属塩溶液の濃度は、金属自体としての濃度で0.001~5g/l、好ましくは0.01~1g/lである。また含浸時間は任意に選択できるが5~60分間が好ましい。焼成温度は各々の分解温度以上であればよく、焼成時間は30~180分間で選択するとよい。無機金属の担持は上述の如く、白金、パラジウム等の活性金属を担持させた後に行つてもよいが、担持させる前でもよい。また活性金属塩と無機金属塩を混合した含浸液により同時に担持しても良い。 $CO$ 生成に対する活性評価の条件として $CO$ が0.1容積%,酸素が $CO$ を酸化するために必要な理論量、そして残部が酸素であるようなガス混合物を、ガス空間流速20000 $hr^{-1}$ 、反応圧力約1気圧で反応管に導入し、触媒床温度400℃、触媒量10cc、触媒粒径5~6mmで反応を行なう。さらに排出される $CO$ の分析は灰素標準溶液による酸化還元反応に依

(8)

り  $\text{SO}_2$  酸化活性の評価を行なった。また炭化水素（プロパン）浄化率の評価は、 $\text{C}_3\text{H}_8$  500 ppm、流量が空気であるガス混合物をカス空間速度  $18000 \text{ hr}^{-1}$ 、反応圧力約1気圧で反応管に導入し触媒床温度  $400^\circ\text{C}$ 、触媒量5cc、触媒粒度5メッシュで行なった。

次に本発明触媒について実施例により具体的に説明する。

#### 実施例1

5～6メッシュの活性アルミナ球状担体に、白金(Pt)、パラジウム(Pd)および白金-パラジウム(重量比  $\text{Pd}/\text{Pt} = \frac{4}{1}$ )のそれぞれを触媒1と担り金属重量として1gを担持した酸化触媒を製造する。次に金属塩として0.5g/2g濃度になる濃水に硝酸亜鉛を用い食液を作成した。この溶液に上記触媒を投入し、攪拌し20分間静置する。120°Cの無酸素下で乾燥後、窒素中で700°C、2時間焼成し金属塩を分解して担体金属(本実施例では亜鉛)を担持させ

(7)

マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、ランタン(La)、セリウム(Ce)の硝酸塩を用い実施例1と全く同様にして各種金属を担持させる。これらの触媒によるプロパン浄化率及び  $\text{SO}_2$  排出率を第1図に示す。

第1図からもわかるように、本発明触媒による場合、各種金属無添加のものに比べイオウ被毒後の  $\text{C}_3\text{H}_8$  浄化率の低下もみられず  $\text{SO}_2$  の排出率も大きい。即ち本発明触媒は  $\text{SO}_2$  の生成を有効に低下せしめている。

#### 実施例3

5～6メッシュの活性アルミナ球状担体を硝酸パラジウム及び各種金属の硝酸塩の混合物に浸漬後、実施例1と全く同様の方法で酸化触媒を製造する。食液の硝酸パラジウム濃度は金属として1.0g/2gである。また各種金属は実施例2の場合と全く同様である。これらの触媒のプロパン浄化率と  $\text{SO}_2$  排出率を第2図に示す。第2図からもわかるようにその効果は実施例2の場合と同様である。

(8)

る。これらの触媒によるプロパン浄化率及び  $\text{SO}_2$  排出率を測定し、その結果を表1に示す。

表 1

触 媒	$\text{C}_3\text{H}_8$ 浄化率(%)		イオウ被毒後の $\text{C}_3\text{H}_8$ 浄化率(%)		$\text{SO}_2$ 排出率(%)	
	金属添加前	金属添加後	金属添加前	金属添加後	金属添加前	金属添加後
Pt触媒	80.0	51.2	62.5	80.4	57.5	80.6
Pd触媒	92.5	95.7	70.5	75.0	60.0	82.4
Pt-Pd触媒	81.7	84.6	65.9	67.6	51.2	81.5

上掲の表からわかるように、本発明の触媒は各種金属無添加のものに比較してイオウ被毒後のプロパン( $\text{C}_3\text{H}_8$ )浄化率の低下もなく、 $\text{SO}_2$ の排出率も大きい。即ち  $\text{SO}_2$  の生成が効果的に抑制されていることを示す。

#### 実施例2

5～6メッシュの活性アルミナ球状担体にパラジウムを触媒1と担り金属重量として1gを担持した酸化触媒を製造する。次に金属重量として、マグネシウム(Mg)、バリウム(Ba)、

(9)

#### 実施例4

5～6メッシュの活性アルミナ球状担体上に白金を触媒1と担り金属重量として1gを担持した酸化触媒を製造する。次に金属塩としてマグネシウム(Mg)、バリウム(Ba)、マンガン(Mn)、亜鉛(Zn)、鉄(Fe)、ニッケル(Ni)、ランタン(La)、セリウム(Ce)、コバルト(Co)、およびストロンチウム(Sr)の硝酸塩を用い実施例1と全く同様にして各種金属を担持させる。これらの触媒のプロパン浄化率と  $\text{SO}_2$  排出率を第3図に示す。第3図からもわかるように、Pt触媒に比べ  $\text{SO}_2$  の排出率が高いため、各種金属の添加効果は顕著である。

#### 4. 図面の簡単な説明

図1、2、3はイオウ被毒後の触媒のプロパン浄化率と排出  $\text{SO}_2$  の百分率を扱ったものである。

第1図はPd触媒に各種金属を被毒後によつて担持したもの、第2図はPtと各種金属を同時に担持したもの、第3図はPt触媒に各種金

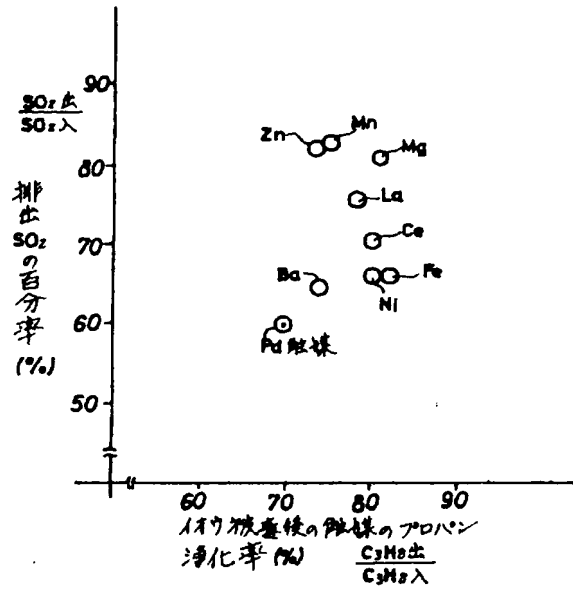
(10)

炭を炭処理によつて処理したものについてのそれぞれの結果を示している。

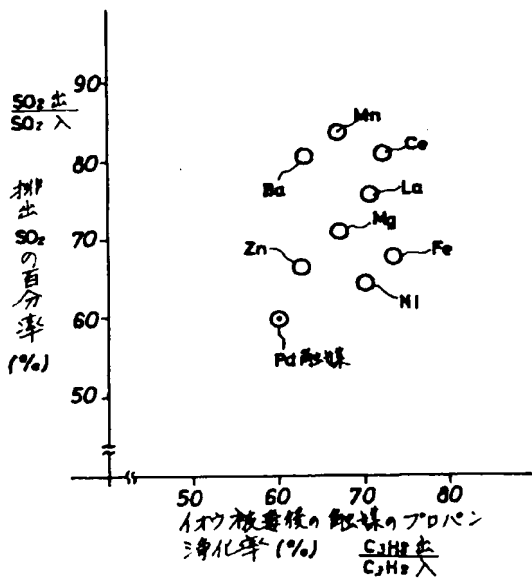
才 1 図

特許出願人 トヨタ自動車工業株式会社

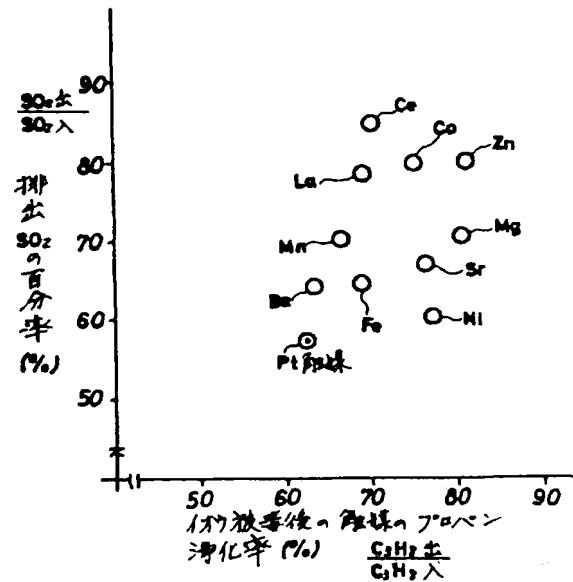
代理人 弁理士 豊 俊 義 (外1名)



才 2 図



才 3 図



6 前記以外の発明者および代理人

(1) 発明者

住所 トヨシイマツラ アサヒ アサヒ  
愛知県豊田市今町2丁目4番地の14  
氏名 内田 清  
住所 トヨシイマツラ アサヒ アサヒ  
愛知県豊田市朝日町4丁目6番地の45  
氏名 藤 坂 博

(2) 代理人

住所 東京都千代田区神田駿河台1の6  
主婚の友ビル  
氏名 (6861) 専 務 夫

特開 昭52-26390 (5)

手 続 補 正 書

昭和50年11月28日

特許庁長官一審特許決定

1. 事件の表示 昭和50年特許願第103286号
2. 発明の名称 排気ガス浄化用酸化触媒

3. 補正する者

事件との関係

特許出願人

名 称 (828) トヨタ自動車工業株式会社

4. 代 理 人

住 所 東京都千代田区神田駿河台1の6、主婚の友ビル  
氏 名 (6271) 専 務 役 美 子  
(ほか 1 名)

5. 補正命令の日付

昭和 年 月 日 自 発

6. 補 正 の 対 象

明細書の発明の詳細な説明の欄

7. 補正の内容

明細書第7ページ6行の  
「8ノブシユ」を「8〜6ノブシユ」と補正する。

(3)



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **10286439 A**(43) Date of publication of application: **27.10.98**

(51) Int. Cl. **B01D 53/86**  
**A62D 3/00**  
**B01J 21/06**  
**B01J 23/08**  
**B01J 23/22**  
**B01J 23/26**  
**B01J 23/28**  
**B01J 23/30**  
**B01J 23/42**  
**B01J 23/44**  
**B01J 23/46**  
**B01J 23/72**  
**B01J 23/74**

(21) Application number: **09097154**(71) Applicant: **UBE IND LTD**(22) Date of filing: **15.04.97**(72) Inventor: **ATOKUCHI TAKASHI**  
**YADA HIROHIDE**  
**SUGIMOTO TSUNEMI**  
**MATSUZAKI TOKUO****(54) DECOMPOSING METHOD OF  
FLUORINE-CONTAINING COMPOUND****(57) Abstract:**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To enable continuous decomposition of a perfluoro compd. by bringing a gaseous fluorine-contg. compd. into contact with molecular oxygen and water in the presence of catalyst prepared by depositing at least one kind of metal selected from among 4A, 5A, 6A, 7A, 8 and 1B groups and 3B groups on a carrier.

**SOLUTION:** When a gaseous fluorine-contg. compd. (such as perfluoro compds. and fluorinated hydrocarbons) is decomposed, the fluorine-contg. compd. is brought into contact with molecular oxygen and water in the presence of a catalyst which is prepared by depositing at least one kind of metal selected from among 4A, 5A, 6A, 7A, 8, 1B and 3B groups on a carrier. As for

the carrier, for example, alumina such as  $\gamma$ -alumina is preferably used. Its shape is not limited but properly selected according to the reactor and the reaction method. The amt. of the metal deposited is preferably 0.01 to 20 wt.% calculated as a metal to the carrier. As for the molecular oxygen, air is preferably used.

COPYRIGHT: (C)1998,JPO

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-286439

(43)公開日 平成10年(1998)10月27日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>

識別記号

F I

B 0 1 D 53/86

Z A B

B 0 1 D 53/36

Z A B G

A 6 2 D 3/00

Z A B

A 6 2 D 3/00

Z A B

B 0 1 J 21/06

B 0 1 J 21/06

A

23/08

23/08

A

23/22

23/22

A

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 5 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-97154

(71)出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(22)出願日

平成9年(1997)4月15日

(72)発明者 後口 隆

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 矢田 博英

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社宇部研究所内

(72)発明者 杉本 常実

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社宇部研究所内

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 含フッ素化合物の分解法

(57)【要約】

【課題】 本発明は、含フッ素化合物（ガス状の含フッ素化合物）、中でもPFCを連続的に分解できる方法、特に触媒的に連続分解できる方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明の課題は、ガス状の含フッ素化合物を、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、及び3B族から選ばれる少なくとも一種の金属が担体に担持された触媒の存在下で、分子状酸素及び水と接触させることを特徴とする含フッ素化合物の分解法によって達成される。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ガス状の含フッ素化合物を、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、及び3B族から選ばれる少なくとも一種の金属が担体に担持された触媒の存在下で、分子状酸素及び水と接触させることを特徴とする含フッ素化合物の分解法。

【請求項2】 含フッ素化合物が、パーフルオロ化合物、フッ化炭化水素、又ははフロンであることを特徴とする請求項1記載の含フッ素化合物の分解法。

【請求項3】 担体がアルミナであることを特徴とする請求項1記載の含フッ素化合物の分解法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、含フッ素化合物、特に半導体工場でのプラズマCVDのチャンバークリーニングガス等を使用されているガス状の含フッ素化合物（パーフルオロ化合物、フッ化炭化水素等）や、冷媒等を使用されているガス状の含フッ素化合物（フロン等）の分解法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 含フッ素化合物（ガス状の含フッ素化合物）はオゾン層の破壊に関与するなど、地球環境に影響を及ぼすため、その排出は極力抑える必要がある。このうち、パーフルオロ化合物（以下、PFCと略する）は、炭化水素の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロカーボンなどで、フロンとは異なり塩素を含まず、かつ非常に安定であるため、オゾン層の破壊には関与しないものの、地球温暖化係数が大きく、使用後の排出は今後規制される可能性がある。

【0003】 このようなガス状の含フッ素化合物の排出を抑制するためには、使用後の排ガスを何らかの方法で回収又は分解する必要があるが、方法の簡便さを考慮すれば、後者の排ガスを分解処理する方法が好ましい。しかし、該含フッ素化合物のうち、PFCは非常に安定であるため、通常のプロン分解で用いられる方法では処理が困難である。例えば、燃料と共に燃焼処理して分解する方法では、1000℃以上の高温が必要とされるなど、実用的にはまだ解決されるべき問題が残されている。また、シリカやゼオライト等を分解剤として用いて分解する方法（特開平7-116466号公報、同7-132211号公報）では、PFCを十分な速度で分解するために同様に1000～1500℃程度の高温が必要とされ、更に、粉体の分解剤を供給しながら分解を行うなど、操作的、装置的にも複雑かつ煩雑であり、更なる改良が必要である。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 前記のような技術背景に鑑み、本発明は、含フッ素化合物（ガス状の含フッ素化合物）、中でもPFCを連続的に分解できる方法、特に触媒的に連続分解できる方法を提供することを課題と

する。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明の課題は、ガス状の含フッ素化合物を、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、及び3B族から選ばれる少なくとも一種の金属が担体に担持された触媒の存在下で、分子状酸素及び水と接触させることを特徴とする含フッ素化合物の分解法によって達成される。

## 【0006】

10 【発明の実施の形態】 含フッ素化合物としては、半導体工場でのプラズマCVDのチャンバークリーニングガス等を使用されているガス状の含フッ素化合物（パーフルオロ化合物（PFC）、フッ化炭化水素等）や、冷媒等を使用されているガス状の含フッ素化合物（フロン等）が使用される。これらの含フッ素化合物（ガス状の含フッ素化合物）は、ヘリウム、アルゴン、窒素等の不活性ガスで希釈されていてもよく、また、単独であっても二種以上の混合物であってもよい。

【0007】 PFCとしては、 $CF_4$ 、 $C_2F_6$ 、 $C_3F_8$ 等の炭化水素の水素原子が全てフッ素原子で置換されたパーフルオロカーボン（飽和、不飽和を含む）や、 $NF_3$ 等のフッ化窒素や、 $SF_6$ 等のフッ化硫黄などが挙げられる。フッ化炭化水素としては、 $CH_3F$ 、 $CH_2F_2$ 、 $(CH_2F)_3$ 等の炭化水素の水素原子の一部がフッ素原子で置換されたものなどが挙げられる。フロンとしては、 $C_2Cl_3F_3$ （フロン-113）、 $C_2Cl_2F_4$ （フロン-114）、 $C_2ClF_5$ （フロン-115）などが挙げられる。

20 【0008】 本発明では、4A族、5A族、6A族、7A族、8族、1B族、及び3B族から選ばれる少なくとも一種の金属が担体に担持された触媒の存在下で、前記含フッ素化合物を分子状酸素及び水と接触させることによって、含フッ素化合物の分解が行われる。これらの金属は、その化合物、即ち、ハロゲン化物（塩化物等）、無機酸塩（硝酸塩、硫酸塩等）、有機酸塩（シュウ酸塩、酢酸塩等）、酸素酸塩、酸素酸、有機金属化合物、酸化物等の形態で担持されていてもよく、また、金属の形態で担持されていてもよい。

30 【0009】 4A族の金属としては、チタン、ジルコニウム、ハフニウムが挙げられる。5A族の金属としては、バナジウム、ニオブ、タンタルが挙げられる。6A族の金属としては、クロム、モリブデン、タングステンが挙げられる。7A族の金属としては、マンガン、テクネチウム、レニウムが挙げられる。8族の金属としては、鉄、ルテニウム、オスミウム、コバルト、ロジウム、イリジウム、ニッケル、パラジウム、白金が挙げられる。1B族の金属としては、銅、銀、金が挙げられる。3B族の金属としては、ホウ素、ガリウム、インジウム、タリウムが挙げられる。

40 【0010】 担体としては、例えば、 $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$

50 【0010】 担体としては、例えば、 $\gamma$ -アルミナ、 $\delta$

γ-アルミナ、θ-アルミナ等のアルミナが好適に使用される。なお、アルミナの比表面積は120~200m<sup>2</sup>/g程度であることが好ましい。アルミナの形状は特に限定されるものではなく、反応器及び反応方法に合わせて、粒状、粉末状、ハニカム状など、それぞれに適した形状のものを選ぶことができる。

【0011】前記触媒を調製する方法としては、前記金属のハロゲン化物（塩化物等）、無機酸塩（硝酸塩、硫酸塩等）、有機酸塩（シュウ酸塩、酢酸塩等）、酸素酸、酸素酸塩、錯体（アンミン錯体等）の水溶液や、前記金属の有機金属化合物の溶液（水溶液又はアルコール等の有機溶剤溶液）を用いて、含浸法、共沈法、イオン交換法、機械的混練法等の通常の方法により、担体に前記金属を担持させる方法が挙げられる。なお、前記金属の担持量は、担体に対して、金属として0.01~50重量%、特に0.01~20重量%であることが好ましい。得られた触媒は、乾燥後、通常の前処理、即ち、空气中あるいは窒素等の不活性ガス気流中での焼成を行うことが好ましい。この処理はマッフル炉等を用いてもよく、また、反応器（反応管）中で分解反応を始める前に数時間行っても差し支えない。なお、焼成温度は100~800℃、特に400~700℃であることが好ましい。この温度が余りに高くなると、アルミナの表面積の減少が起こって好ましくない。

【0012】分子状酸素としては、酸素ガスを窒素等の不活性ガスで希釈したものも使用できるが、空気が好適に使用される。分子状酸素の供給量は前記含フッ素化合物中の炭素分（炭素原子）を二酸化炭素及び一酸化炭素に変換するのに十分な量であれば、特に制限されるものではない。即ち、分子状酸素の供給量は、前記含フッ素化合物中の炭素原子に対して、等モル以上、好ましくは等モルから10倍モル程度である。分子状酸素の供給方法は特に制限されず、例えば、含フッ素化合物と混合して反応器（反応管）に供給する方法などが挙げられる。

【0013】本発明では、分解反応で発生するハロゲン（フッ素及び塩素）を除去するために水が添加される。また、水を添加すると触媒活性が維持されるようになる。水の添加量は前記含フッ素化合物中のハロゲン分（フッ素原子及び塩素原子）と等モル以上、好ましくは等モルから10倍モル程度であればよい。例えば、CF<sub>4</sub>であれば4倍モル以上、好ましくは4~40倍モルであって、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>であれば6倍モル以上、好ましくは6~60倍モル程度であればよい。水の添加方法は特に制限されず、例えば、マイクロフィーダーを用いて液体として反応器（反応管）に供給する方法、サチュレーターを用いて含フッ素化合物に同伴させる方法などが挙げられる。

【0014】本発明の含フッ素化合物の分解は、例えば、前記触媒を充填した反応器（反応管）に、前記含フッ素化合物、分子状酸素及び水の混合ガスを供給するこ

とによって行われる。このとき、反応温度は300~1000℃、好ましくは400~800℃で、混合ガスの供給速度は50000h<sup>-1</sup>以下、好ましくは100~10000h<sup>-1</sup>程度である。また、反応圧力は1to<sup>-1</sup>orrの減圧から100atmの加圧まで広い範囲が可能であるが、好ましくは常圧から10atm程度である。分解反応は流通式又はバッチ式で行うことができるが、簡便であることから前者の流通式が好ましい。また、流通式の場合、固定床、流動床いずれの形態でも反応を行う。

#### 【0015】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、以下の操作は特に記載しない限り常圧下で行った。また、含フッ素化合物（C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>）の転化率は次式により求めた。

#### 【0016】

##### 【数1】

$$\text{C}_2\text{F}_6 \text{ の } \frac{\text{C}_2\text{F}_6 \text{ の供給量} - \text{C}_2\text{F}_6 \text{ の残存量}}{\text{C}_2\text{F}_6 \text{ の供給量}} \times 100$$

#### 【0017】実施例1

パラジウムアンミン錯体〔Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>〕(0.01g)を蒸留水(30g)に溶解し、この溶液に市販の粒状のγ-アルミナ(10g)を加えた後、ロータリーエバポレーターを用いて60℃で減圧乾固した。得られた触媒(5.0ml)を100℃で乾燥した後、内径10mmの石英製反応管に充填し、窒素気流中、700℃で1時間焼成した。次いで、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>/空気混合ガス(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>:1容量%)を20ml/minで、水を0.36g/h<sup>-1</sup>でそれぞれ反応管に供給して同温度で分解反応を行った。出口ガス中のC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>濃度(C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>残存量)をガスクロマトグラフィーにより分析したところ、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>転化率は反応開始2時間後で49%であった。なお、反応生成物としては、二酸化炭素がガスクロマトグラフィー及びFT-IRにより確認された。

#### 【0018】実施例2

実施例1において、パラジウムアンミン錯体に代えて塩化白金酸〔H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>〕(0.1g)を用いたほかは、実施例1と同様に触媒を調製して反応を行った。その結果、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>転化率は反応開始2時間後で80%であった。

#### 【0019】比較例1

実施例1において、触媒として、金属を担持させていないγ-アルミナ(5.0ml)を用いたほかは、実施例1と同様に反応を行った。その結果、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>転化率は反応開始2時間後で21%であった。

#### 【0020】実施例3~11

実施例1において、パラジウムアンミン錯体に代えて、硝酸銅、硝酸鉄、シュウ酸コバルト、硝酸クロム、硝酸



ニッケル、塩化ルテニウム、塩化ジルコニウム、硫酸インジウム、メタバナジン酸を各0.1g用いたほかは、実施例1と同様に触媒を調製して反応を行った。その結果を表1に示す。

【0021】実施例12、13

実施例1において、パラジウムアンミン錯体に代えて、メタタングステン酸、モリブデン酸を各0.5g用いたほかは、実施例1と同様に触媒を調製して反応操作を行った。その結果を表1に示す。

【0022】実施例14

実施例1において、硝酸クロム(0.1g)を同様に担持した後、パラジウムアンミン錯体〔Pd(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>〕(0.01g)を同様に担持した触媒を用いたほかは、実施例1と同様に反応を行った。その結果を表1に示す。

【0023】

【表1】

	金属成分	C <sub>2</sub> F <sub>6</sub> 転化率 %
実施例1	Pd	49
実施例2	Pt	80
比較例1	—	21
実施例3	Cu	40
実施例4	Fe	49
実施例5	Co	38
実施例6	Cr	52
実施例7	Ni	39
実施例8	Ru	47
実施例9	Zr	50
実施例10	In	50
実施例11	V	49
実施例12	W	52
実施例13	Mo	40
実施例14	Cr + Pd	57

\*【0024】

【発明の効果】本発明によれば、入手が容易でかつ比較的安価なアルミナを触媒として用いて、簡便な反応装置において、非常に安定で処理が難しいPFC等の半導体工場でのプラズマCVDのチャンバークリーニングガス等を使用されている含フッ素化合物を連続的に分解することが可能である。この方法は、生成するガスも二酸化炭素等であり、地球環境に極めて優しい、ガス状の含フッ素化合物の処理方法である。

10

\*

フロントページの続き

(51)Int. Cl. <sup>6</sup>

識別記号

F I

B 0 1 J 23/26

B 0 1 J 23/26

A

23/28

23/28

A

23/30

23/30

A

23/42

23/42

A

23/44

23/44

A

23/46

23/46

3 0 1 A

23/72

23/72

A

50

23/74

23/74

A

(72) 発明者 松崎 徳雄  
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇部  
興産株式会社宇部研究所内

207936426

13 SEP 2001

NIP-247  
P5898/RH

LIST OF INVENTORS' NAMES AND ADDRESSES

Shuichi KANNO, Hitachi, JAPAN;

Akio HONJI, Hitachinaka, JAPAN;

Hisao YAMASHITA, Hitachi, JAPAN;

Shigeru AZUHATA, Hitachi, JAPAN;

Shin TAMATA, Ooarai, JAPAN;

Kazuyoshi IRIE, Hitachi, JAPAN.